SCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ

Volumul III

Termodinamică chimică

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. G. MURGULESCU RODICA VÎLCU

INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ

Volumul III

Termodinamică chimică

174844
B.C.U. - IASI

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
BUCUREŞTI, 1982

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCTION TO PHYSICAL CHEMISTRY

VOLUME III

Chemical Thermodynamics

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ФИЗИКУ

Том III

Термодинамическая химия

I 15.351
BIBLIOTECA FACULTĂȚII DE CHIMIE
T III-5053

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
R 79717, București, Calea Victoriei nr. 125

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Introducere 13

Secţiunea I

TERMODINAMICA GENERALĂ

Capitolul I. **Noţiuni şi mărimi fundamentale în termodinamică** 17

1. Sisteme termodinamice 17
2. Variabile (mărimi), funcţii şi ecuaţii termodinamice . . . 18
3. Procese termodinamice 19
4. Mărimi molare parţiale 21
5. Reacţii chimice 25

Capitolul II. **Principiul zero al termodinamicii şi noţiunea de temperatură** . 28

1. Principiul zero al termodinamicii 28
2. Noţiunea de temperatură 29
3. Scala centigr şi absolută de temperatură 30

Capitolul III. **Lucrul mecan ăldură. Energie** 34

1. Lucrul mecani 34
2. Despre căldură 39
3. Despre energie 40

Capitolul IV. **Principiul întîi al ermodinamicii** 43

1. Conservarea energiei 43
2. Formularea principiului întîi din termodinamică 44
3. Capacităţi calorifice ale sistemelor cu un singur component 47
4. Capacităţi calorifice ale soluţiilor 51
5. Coeficienţii termici în raport cu variabilele V, T, λ şi P, T, λ 55

Capitolul V. **Călduri de amestecare şi de dizolvare. Călduri de reacţie** . . . 60

1. Căldura de amestecare şi entalpii molare parţiale relative . 60
2. Călduri de dizolvare şi diluare 63
3. Călduri de reacţie 66
4. Legea lui Lavoisier-Laplace. Legea lui Hess 72
5. Variaţia căldurilor de reacţie cu temperatura. Ecuaţiile lui Kirchhoff 74
6. Variaţia căldurilor de reacţie cu presiunea şi volumul 77

Capitolul VI. **Principiul II al termodinamicii** 79

1. Enunţuri ale principiului II al termodinamicii 79
2. Interpretarea molecular-statistică a principiului entropiei . . 87
3. Temperatura termodinamică sau absolută 91
4. Formularea principiului II al termodinamicii de Carathéodory 94

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VII. **Calculul variațiilor de entropie** 99

1. Variația entropiei cu temperatura, presiunea, volumul . . . 99
2. Ecuații termodinamice de stare. Aplicații la capacitățile calorifice 105
3. Variația de entropie în reacții chimice 107

Capitolul VIII. **Potențiale termodinamice** 110

1. Energia liberă și entalpia liberă 110
2. Variațiile potențialelor termodinamice în raport cu variabilele de stare 113
3. Corecții de relativitate 120

Capitolul IX. **Principiul III al termodinamicii** 122

1. Originea experimentală a principiului III al termodinamicii 123
2. Formularea dată de Planck. Aplicații. 125
3. Imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut . . . 127

Secțiunea a II-a

TERMODINAMICA FIZICĂ

SISTEME OMOGENE

Capitolul X. **Gaze ideale** 133

1. Gazul ideal singular 133
2. Amestecuri de gaze ideale 150

Capitolul XI. **Gaze reale** 157

1. Gaze reale singulare 157
2. Amestecuri de gaze reale 166

Capitolul XII. **Solide** 171

1. Solide singulare 171
2. Cristale mixte (amestecuri cristaline) 190

Capitolul XIII. **Lichide și amestecuri de lichide** 193

1. Lichide singulare 193
2. Amestecuri de lichide. Generalități 200
3. Amestecuri binare de lichide 204
4. Miscibilitate parțială 213
5. Amestecuri multicomponente de lichide 216
6. Modele reticulare în amestecurile de lichide 219
7. Amestecuri regulare 221

SISTEME ETEROGENE

Capitolul XIV. **Teoria generală a echilibrelor de fază : Regula fazelor** 223

1. Sistem eterogen închis 223
2. Regula fazelor 225

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XV. **Echilibre de fază în sisteme monocomponente** 227

1. Generalităţi 227
2. Ecuaţia lui Clausius-Clapeyron 232
3. Influenţa unui al doilea gaz asupra tensiunii de vapori a unei faze condensate. 237
4. Caracterizarea transformărilor (tranziţiilor) de fază 239

SISTEME BICOMPONENTE (BINARE)

Capitolul XVI. **Sisteme bicomponente cu faze solide şi lichide** 246

1. Fazele solide sînt componente pure, neamestecate 246
2. Fazele solide sînt componente şi combinaţii pure 252
3. Cele două componente formează soluţii solide (cristale mixte) 255
4. Soluţia solidă a celor două componente prezintă lacună de miscibilitate 259
5. Schimbări în fazele solide. 260

Capitolul XVII. **Sisteme bicomponente cu faze solide şi gazoase** 262

1. Fazele solide sînt componente pure. 262
2. Adsorbţia gazelor pe solide 264

Capitolul XVIII. **Sisteme bicomponente cu faze lichide şi de vapori** 267

1. Tensiunile de vapori ale amestecurilor binare de lichide . . 267
2. Variaţia temperaturii de fierbere cu compoziţia 270
3. Variaţia presiunii de fierbere cu compoziţia 275
4. Compoziţia constantă. Variaţia tensiunii parţiale de vapori, cu temperatura 278
5. Curbe de fierbere şi condensare la lichide nemiscibile 279

Capitolul XIX. **Teoremele lui Gibbs-Konovalov. Ecuaţia lui Clausius-Clapeyron** 281

1. Teoremele lui Gibbs-Konovalov 281
2. Ecuaţia generală a lui Clausius-Clapeyron 284

Capitolul XX. **Sisteme tri- şi multicomponente** 285

1. Reprezentarea într-un triunghi 285
2. Sistemul celor trei lichide 287
3. Influenţa temperaturii. 289
4. Sisteme tricomponente cu faze solide 292
5. Sisteme cu o fază lichidă şi una sau mai multe faze solide . . 293
6. Punct de tranziţie pentru formare de săruri duble 298

SOLUŢII

Capitolul XXI. **Soluţii de gaze în lichide** 302

1. Semnificarea termodinamică a legii lui Henry 302
2. Dependenţa solubilităţii gazului de presiune 302
3. Influenţa temperaturii asupra solubilităţii gazelor 304
4. Solubilitatea gazelor în amestec de solvenţi 305

BCU IASI CENTRU VECHI LIBRARY

Capitolul XXII. **Soluții de solide în lichide. I. Neelectroliți** 308

1. Funcții termodinamice ale soluțiilor 308
2. Micșorarea tensiunii de vapori 312
3. Coborîrea temperaturii de congelare 314
4. Ridicarea temperaturii de fierbere 321
5. Presiunea osmotică a soluțiilor 324
6. Legea de repartiție a lui Nernst 326

Capitolul XXIII. **Soluții multicomponente de neelectroliți** 328

1. Soluții multicomponente diluate 328
2. Soluții multicomponente concentrate 330

Capitolul XXIV. **Soluții de electroliți** 337

1. Recapitularea cîtorva definiții 337
2. Activitatea, din tensiunea de vapori a solventului 341
3. Activitatea, din tensiunea de vapori a electrolitului din soluție 343
4. Activitatea electrolitului din coborîrea temperaturii de congelare 344
5. Determinarea coeficienților de activitate prin metoda ebulioscopică 347
6. Evaluarea coeficienților de activitate din măsurători de solubilitate 348

Capitolul XXV. **Soluții apoase multicomponente de electroliți** 352

1. Soluții diluate multicomponente de electroliți 352
2. Soluții multicomponente concentrate de electroliți 355

Secțiunea a III-a

TERMODINAMICA ECHILIBRULUI CHIMIC

Capitolul XXVI. **Echilibrul chimic** 359

1. Generalități 359
2. Schema unei reacții chimice de echilibru 360
3. Condiții generale ale echilibrului chimic 361
4. Criterii de echilibru și evoluție în raport cu potențialul chimic și cu afinitatea chimică 363
5. Producere de entropie, viteză de reacție și afinitate chimică . . 366
6. Evidențierea grafică a echilibrului chimic și a evoluției proceselor 372
7. Criterii orientative de echilibru și de evoluție ale proceselor . . 373

Capitolul XXVII. **Echilibrul chimic în gaze perfecte** 375

1. Legea acțiunii maselor 375
2. Izoterma de reacție, criteriu de echilibru și evoluție a reacțiilor 377
3. Constantă de echilibru și afinitate chimică 378
4. Formularea explicită a constantei de echilibru în funcție de parametrii de stare 380
5. Relații între diferite formulări ale constantelor de echilibru în sisteme ideale 381
6. Deplasarea echilibrului cu parametrii de stare 383

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Capitolul XXVIII. **Caracterizarea echilibrului de reacție pe cale termochimică** . . 391

1. Caracterizarea echilibrului chimic prin metoda entropiilor normale 391
2. Caracterizarea unui echilibru chimic prin metoda constantelor chimice 392
3. Constanta chimică dedusă dintr-un echilibru de sublimare . 395
4. Constanta chimică dedusă din ecuații statistice 396
5. Aplicarea metodei constantelor chimice 397
6. Calculul aproximativ al constantelor de echilibru 399
7. Influența gazelor inerte și a reactanților în exces asupra echilibrului chimic 402

Capitolul XXIX. **Conversia de echilibru** 405

1. Factorii care influențează conversia de echilibru 405
2. Exemplificarea noțiunii de conversie de echilibru 405

Capitolul XXX. **Echilibrul chimic în gaze perfecte din date statistice** 409

1. Formularea statistică a constantei de echilibru 409
2. Calculul unor constante de echilibru pentru reacții cu specii moleculare simple 412
3. Metode de evaluare ale mărimii ΔE_0^0 416
4. Constanta de echilibru în reacții izomoleculare 420
5. Echilibre de schimb izotopic 422
6. Funcții de energie liberă și constanta de echilibru 428

Capitolul XXXI. **Echilibrul chimic în sisteme neideale** 435

1. Potențiale chimice. Sisteme de standardizare 435
2. Formulări ale constantelor de echilibru 438
3. Calculul constantelor de echilibru K_f și K_p. Exemplificare pentru reacția de sinteză a amoniacului 440
4. Variația constantelor de echilibru cu parametrii de stare . . 447

Capitolul XXXII. **Echilibrul chimic în soluții ideale** 448

1. Tipuri de constante de echilibru 448
2. Evaluarea unor constante de echilibru în soluții diluate de neelectroliți 449
3. Echilibrul chimic în soluții diluate de electroliți 452
4. Echilibrul chimic în soluție, corelat cu echilibrul de distribuție al unei substanțe între doi solvenți nemiscibili 457

Capitolul XXXIII. **Echilibrul chimic în sisteme eterogene** 460

1. Formularea constantelor de echilibru 460

Capitolul XXXIV. **Determinarea experimentală a constantelor de echilibru** . . 467

Capitolul XXXV. **Echilibrul chimic în sisteme cu mai multe reacții chimice independente** 469

1. Noțiuni introductive în formularea matematică a echilibrului chimic în sisteme cu reacții independente 470
2. Formulări ale problemei echilibrului chimic 473

Biblioteca Chimie
BCU IASI / UNIVERSITY LIBRARY

3. Schimbarea grupului de componenți de referință 475
4. Exemplificarea formalismului utilizat 476
5. Rezolvarea numerică a problemei echilibrului chimic . . . 478
5.1. Metoda Brinkley aplicată la sisteme ideale 480
6. Metoda „RAND" aplicată la sisteme ideale 482
7. Aplicații la sisteme reale 499
8. Aplicații la sistemele multifazice. 500
9. Datele termice necesare rezolvării problemei echilibrului chimic 500
10. Alte aspecte ale calculului de echilibru chimic 501

Secțiunea a IV-a

ELEMENTE DE TERMODINAMICA PROCESELOR IREVERSIBILE

Capitolul XXXVI. **Legi de conservare. Bilanțuri** 503

1. Noțiuni introductive 503
2. Legea de conservare a masei în sistemele închise 504
3. Legea de conservare a masei în sistemele deschise 505
4. Legea de conservare a energiei. 505
5. Forma generală a unui bilanț 506
6. Bilanțul impulsului 508
7. Bilanțul de energie 511
8. Formularea locală a principiului I al termodinamicii . . . 512
9. Bilanțul de entropie. Sursă și flux de entropie 513

Capitolul XXXVII. **Ecuații fenomenologice** 519

1. Ecuații fenomenologice și coeficienți fenomenologici . . . 519
2. Principiul de simetrie al lui Curie 520
3. Relațiile de reciprocitate ale lui Onsager și principiul reversibilității microscopice 521
4. Invarianța relațiilor lui Onsager la transformarea forțelor și fluxurilor termodinamice 522
5. Dependența liniară între fluxuri și forțe termodinamice . . 523

Capitolul XXXVIII. **Ecuațiile fenomenologice ale reacțiilor chimice. Sisteme cu o singură reacție chimică** 524

1. Generalități 524

Capitolul XXXIX. **Ecuațiile fenomenologice ale reacțiilor liniar independente și ale reacțiilor cuplate** 530

1. Reacții independente 530
2. Reacții cuplate 533

Capitolul XL. **Fenomene de transport** 540

1. Conductivitatea termică 541
2. Difuziunea 543
3. Termodifuziunea 547
4. Efectul Soret. 549
5. Efectul Dufour 551
6. Ecuații generale utilizate în tratarea efectelor Soret și Dufour 552
7. Viscozitatea 556

Capitolul XLI. **Mărimi de transfer în fenomenele de transport** 558

1. Căldura și entropia de transfer în fenomenele de transport 558

BCU IAȘI / CENTRUL DE CERCETARE / LIBRARY

Capitolul XLII. **Fenomene termoelectrice și electrocinetice** 561

1. Efectul Seebeck 561
2. Efectul Peltier 565
3. Efectul Thomson 568
4. Fenomene electrocinetice 569

Capitolul XLIII. **Noțiuni de termodinamică neliniară** 574

1. Relații între fluxuri și forțe termodinamice. Sursa de entropie 574

Capitolul XLIV. **Aplicațiile termodinamicii proceselor ireversibile în procesele biologice** 600

1. Mecanismul procesului de creștere al organismului 600
2. Fenomene de transport prin membrane 602
3. Procese ireversibile ale ciclurilor metabolice 607

Apendici 611

Abstract 623

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCERE

Termodinamica chimică are ca obiect aplicarea termodinamicii la studiul fenomenelor chimice. Aşa cum reiese şi din denumirea sa, la origine termodinamica reprezenta ştiinţa care urma să arate cum se poate obţine lucrul mecanic maxim din sursele naturale de căldură. În concepţia lui Carnot[1] şi Clapeyron[2], era ştiinţa *maşinilor termice* cu ajutorul cărora căldura era transformată în lucru. Astăzi ea constituie *termodinamica tehnică* care formează numai o parte din ceea ce a devenit între timp termodinamica. Prin descoperirea echivalenţei dintre căldură şi lucru (principiul I al termodinamicii) graţie lucrărilor lui Meyer[3] şi Joule[4] şi prin enunţarea ideii de creştere a entropiei (principiul II al termodinamicii) de către Clausius[5] şi Thomson[6], termodinamica tehnică a fost aşezată pe baze ştiinţifice trainice, ceea ce i-a permis o largă dezvoltare în deceniile care au urmat. De la maşinile cu abur, s-a extins la turbinele cu abur şi la motoarele cu ardere internă şi combustibili lichizi. Mai tîrziu, Linde[7] a arătat că aceleaşi principii ale termodinamicii îşi pot găsi aplicarea la lichefierea gazelor prin metoda detentei.

În termodinamica tehnică se operează cu trei noţiuni principale: căldură, lucru mecanic şi temperatură. Conţinutul său îl formează relaţiile generale dintre acestea şi efectele pe care ele le produc asupra lumii din afară. De fenomenele care au loc în interiorul corpurilor care participă la transformări, termodinamica tehnică se ocupă mai puţin. Graţie acestei orientări ea mai poate fi numită *termodinamică externă.*

Noţiunile de căldură, lucru mecanic, temperatură, se pot aplica însă nu numai asupra efectelor externe globale ci şi asupra schimbărilor şi transformărilor corpurilor individuale care constituie sistemele. Pentru a constitui o asemenea *termodinamică internă*, trebuie incluse rezultate şi concepţii teoretice din fizică şi chimie, cum sînt ecuaţiile de stare, capacităţile calorifice, căldurile de reacţie... Aplicarea principiilor termodinamicii la dilatarea corpurilor din sistem, la variaţia suprafeţei şi a unor forţe externe de natură electrică sau magnetică şi în general la transformări fizice, formează *termodinamica fizică.*

---

[1] S. Carnot, „Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à developper cette puissance", Paris, 1824.
[2] E. Clapeyron, „Sur la puissance motrice de la chaleur", 1834.
[3] J. R. Meyer, *Lieb. Ann.*, 42, 233 (1842).
[4] J. P. Joule, „Scientific Papers", London, 1884.
[5] R. Clausius, *Ann. Phys. (2)*, 79, 378, 500 (1850).
[6] W. Thomson, *Edinb. Trans.*, 20, 261, 289 (1851).
[7] C. v. Linde, „Theorie der Kälteerzeugung", 1875.

În a doua jumătate a secolului trecut a început prelucrarea proceselor chimice cu aceleași principii termodinamice pentru a constitui *termodinamica chimică*. Primele contribuții la edificarea noii științe sînt datorate lui Horstmann[1]. Dar epoca marilor creații în termodinamica chimică a fost deschisă de Gibbs[2] prin lucrările sale asupra *echilibrului chimic*. Au urmat cercetările lui Helmholtz[3] asupra pilelor galvanice și introducerea conceptului de energie liberă. Bazîndu-se pe lucrările lui Helmholtz, van't Hoff[4] și Nernst[5] abordează transformările chimice utilizînd mărimi fizice asociate cum sînt căldura de reacție și travaliul maxim.

Lewis[6], extinzînd ideile lui Gibbs, a introdus noțiunile de fugacitate și activitate, prin care descrierea termodinamică a gazelor reale și a soluțiilor concentrate precum și a proceselor chimice care au loc în aceste sisteme, poate fi redusă formal la simplitatea legilor care guvernează transformările din gazele perfecte și soluțiile ideale.

Modul de abordare al termodinamicii chimice datorat lui van't Hoff și Nernst se limitează numai la stări de echilibru și la transformări reversibile, caracterizate printr-o extremă încetineală. În realitate, mărimile care caracterizează procesele chimice, cum este căldura de reacție, evoluează în intervale finite de timp : fenomenele chimice sînt deci ireversibile și termodinamica reacțiilor chimice este în mod necesar o termodinamică a transformărilor ireversibile. De aceea, pentru a cuprinde toate aspectele aplicării termodinamicii la fenomenele fizico-chimice, în ultima parte, cu care se încheie lucrarea de față, va fi schițată *termodinamica proceselor ireversibile* și cîteva din aplicațiile sale.

Termodinamica *clasică* stabilește relații cantitative între variabile macroscopice, cum sînt volumul, presiunea, temperatura, concentrația, care definesc un sistem fizico-chimic de proporții mari, comparativ cu dimensiunile corpusculelor constituente (atomi, molecule..). Termodinamica clasică nu oferă o imagine moleculară a corpurilor, care rămîne străină de preocupările sale, ci un studiu fenomenologic al acestora în lumina cîtorva relații fundamentale, generale, care oglindesc cele trei principii ale termodinamicii. Lipsa unei imagini moleculare nu constituie totdeauna un dezavantaj. Există sisteme complicate pentru care o teorie moleculară nu este încă posibilă. La asemenea sisteme, cu mari complicații la nivel molecular, termodinamica poate fi aplicată cu încredere și cu rezultate exacte.

---

[1] A. Horstmann, *Ann. d. Phys.*, Suppl., 8, 112 (1872) ; *Ostwalds Klassiker*, 137 (1903).

[2] J. W. Gibbs, *Trans. Connecticut Acad.*, 2, 309, 382 (1873) ; 3, 108, 343 (1875—1878) ; „Thermodinamische Studien", Leipzig, 1892, traducere din l. engleză.

[3] H. v. Helmholtz, „Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge", în *Ostwalds Klassiker*, nr. 129, Leipzig 1902.

[4] J. H. van't Hoff, „L'étude de dynamique chimique", Amsterdam, 1884.

[5] W. Nernst, „Experimental and Theoretical Applications of Thermodynamics to Chemistry", New York, 1907. „Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes", Halle, 1919.

[6] G. N. Lewis, *Proc. Am. Acad.*, **37**, 49 (1901) ; **43**, 259 (1907) ; *Z. phys. Ch.*, **38**, 205 (1901) ; **61**, 129 (1907).

G. N. Lewis, M. Randall, „Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen", Wien, 1927, traducere din l. engleză.

Există însă şi o disciplină care edifică o teorie sau interpretare moleculară a sistemelor macroscopice : *mecanica statistică*. La ea se poate apela pentru a da o explicaţie moleculară mărimilor, funcţiilor şi relaţiilor din termodinamica clasică. Ideea dezvoltării unei legături între termodinamică şi mecanica statistică a condus la constituirea altei ştiinţe : *termodinamica statistică*. Între mecanica statistică de echilibru şi termodinamica statistică nu există în realitate nici o deosebire. Domeniile şi metodele celor două ştiinţe coincid[1]. Uneori, termodinamica statistică este considerată ca pregătitoare pentru mecanica statistică[2].

În cadrul unei părţi din teoria molecular-cinetică a materiei[3] intitulată „Elemente de mecanică statistică" au fost incluse numeroase aplicaţii din mecanica statistică la mărimile şi funcţiile termodinamice. La aceste aplicaţii ne vom referi în lucrarea de faţă, pe care le vom recapitula, completa şi dezvolta, după caz şi la locuri potrivite, pentru a întinde o punte între termodinamica fenomenologică şi imaginea moleculară a fenomenelor tratate.

Pentru încorporarea teoriei moleculare a materiei în termodinamica chimică s-a făcut încă un pas, în timpul din urmă, prin aşa-numita *termodinamică moleculară*[4]. Toate cunoştinţele despre natura moleculară a materiei, toate progresele realizate de fizică şi chimie în dezvoltarea concepţiei corpusculare în ultimul secol sînt astfel introduse în schema termodinamicii şi valorificate în termodinamica chimică. Dispunem, pentru aceasta, de materialul necesar, care formează conţinutul unei lucrări anterioare[5].

Nu lipsesc nici încercările de a constitui o termodinamică relativistă şi cuantică în cadrul căreia mărimilor şi relaţiilor din termodinamică li se aduc corecţii de relativitate şi formulări cuantice[6].

Termodinamica chimică apare deci ca ştiinţă complexă care, pe lîngă termodinamica clasică, include ample referiri la mecanica statistică (ca termodinamică statistică) şi la teoria molecular-cinetică a materiei (ca termodinamică moleculară), prin care ea se extinde şi se îmbogăţeşte. Termodinamica clasică rămîne însă ca factor principal de coeziune şi unitate internă pentru termodinamica chimică, constituind adevărata sa coloană vertebrală.

Aşa cum rezultă din consideraţiile de mai înainte, expunerea prezentei lucrări de termodinamică chimică poate fi desfăşurată pe următoarele părţi componente :

Secţiunea I : Termodinamica generală care cuprinde definiţiile unor mărimi termodinamice şi enunţul principiilor termodinamicii, cu unele aplicaţii.

---

[1] T. L. Hill, „An Introduction to Statistical Thermodynamics", London, 1962, p. 1.
[2] T. L. Hill op. cit., p. VII.
[3] Vol. II, 1, p. 191—348.
[4] James A. Fay, „Molecular Thermodynamics", Massachusetts, 1965. J. M. Prausnitz, „Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", New Jersey, 1969.
[5] Vol. II, 1.
[6] H. Arzelies, „Thermodynamique relativiste et quantique" Paris, 1968.

Secţiunea a II-a: Termodinamica fizică care cuprinde studiul unor fenomene fizice în sisteme omogene şi eterogene.

Secţiunea a III-a: Termodinamica echilibrului chimic care cuprinde aplicarea termodinamicii la reacţiile chimice în gaze, soluţii şi sisteme eterogene.

Secţiunea a IV-a: Elemente de termodinamica proceselor ireversibile.

Pentru notarea diferitelor mărimi termodinamice vor fi păstrate notaţiile din volumele anterioare, la care se vor adăuga notatii distincte pentru mărimile nou introduse. Semnificarea lor va fi precizată odată cu introducerea lor în text.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea I

TERMODINAMICA GENERALĂ

Capitolul I

NOȚIUNI ȘI MĂRIMI FUNDAMENTALE ÎN TERMODINAMICĂ

1. SISTEME TERMODINAMICE

Unu sau mai multe corpuri materiale care ocupă o porțiune limitată din spațiu, constituie un *sistem material*. Suprafața care mărginește sistemul formează *limita* sau *granița sistemului*. Ca *sistem termodinamic* se consideră conținutul material din interiorul graniței sistemului, în schimb de căldură și lucru mecanic cu mediul exterior.

Nu este necesar ca forma și conținutul spațiului ocupat de sistem să rămînă constante. Volumul gazului dintr-un balon, spre exemplu, variază cu temperatura și presiunea mediului exterior.

Un sistem a cărui graniță nu permite schimb de materie cu exteriorul, reprezintă un sistem *închis*.

Numim sistem *izolat*, sistemul prin a cărui graniță nu poate avea loc nici transport de materie, nici de energie.

Dacă granița sistemului este permeabilă atît pentru materie cît și pentru energie, sistemul este *deschis*.

Sistemele termodinamice pot schimba energie cu exteriorul, sub formă de căldură și lucru mecanic. Astfel, amestecul de H_2 și O_2 constituie un asemenea sistem. Efectuînd izoterm și reversibil reacția :

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

căldura de reacție este absorbită de mediul exterior care furnizează totodată sistemului un lucru egal cu produsul RT dintre constanta molară a gazelor perfecte R și temperatura absolută de reacție T.

Numim *fază*, o porțiune omogenă de materie care prezintă, în toată întinderea sa, proprietăți macrofizice identice (densitate, presiune, indice de refracție ...). Un gaz sau un amestec gazos constituie o fază gazoasă, un lichid sau o soluție formează o fază lichidă, iar un cristal unitar (de NaCl, $CaCO_3$, ...), o fază solidă.

Din punctul de vedere al numărului fazelor constituente sistemele se împart în *omogene* și *eterogene*. Sistemele omogene sînt formate dintr-o singură fază, gazoasă, lichidă ori solidă. Dimpotrivă, sistemele eterogene sînt formate din mai multe faze. Astfel o soluție care conține și un precipitat (de AgCl spre exemplu), în echilibru cu vaporii săi cuprinde trei faze : o fază gazoasă, reprezentată prin vapori, o fază lichidă — soluția — și o

fază solidă — precipitatul. La suprafețele de separare ale fazelor, proprietățile macroscopice prezintă variații discontinue.

O fază izotropă și din care lipsește influența cîmpurilor electromagnetice, a fenomenelor de suprafață, formează o *regiune simplă*. Un sistem eterogen compus din regiuni simple se numește *sistem simplu*. Din regiunile simple sînt absente deformările și tensiunile elastice, polarizările electromagnetice și tensiunile interfaciale.

Termodinamica clasică are ca obiect studiul *sistemelor macroscopice*, care conțin un mare număr de particule componente (atomi, molecule ...). Nu lipsesc nici încercările de a elabora o termodinamică a unei particule unice[1]. Particula este însă concepută în interacție cu un ansamblu format dintr-un mare număr de particule, de natură deosebită.

2. VARIABILE (MĂRIMI), FUNCȚII ȘI ECUAȚII TERMODINAMICE

Cantitățile care definesc proprietățile macroscopice ale unui sistem se numesc mărimi sau *variabile termodinamice*. Așa pot fi volumul V, presiunea P, temperatura absolută T, masa sistemului, concentrațiile componentelor[2] c_i, constanta dielectrică ... Mărimile sau variabilele termodinamice care definesc *starea* unui sistem formează mărimile sau variabilele de stare iar relațiile cantitative dintre variabilele de stare constituie *ecuațiile de stare*[3].

Variabilele termodinamice pot fi împărțite în variabile *extensive* și variabile *intensive*. Valoarea primelor depinde de cantitatea totală de materie din sistem. Așa sînt volumul V, masa m și numărul n de moli care constituie sistemul. Dimpotrivă, variabilele ca temperatura T, presiunea P, concentrația c, nu depind de întinderea sistemului : sînt variabile intensive. Valorile lor pot rămîne constante în întregul sistem sau pot varia de la un punct al acestuia la altul.

Variabilele alese pentru a defini starea sistemului sînt numite *variabile independente*. Celelalte variabile, care pot fi deduse, în principiu, din acestea, sînt denumite *variabile dependente*.

O ecuație de stare este reprezentată în general printr-o funcție de forma :

$$F(V, P, T, n_1, n_2, \ldots) = 0 \qquad (I, 2-1)$$

care exprimă corelația dintre variabilele de stare și numărul de molecule-gram $n_1, n_2, \ldots$ din componentele sistemului. Obișnuit însă se alege un grup de variabile independente iar celelalte se calculează grație unor relații de forma :

$$V = f_1(P, T, n_1, n_2, \ldots), \quad P = f_2(V, T, n_1, n_2, \ldots) \qquad (I, 2-2)$$

Astfel, din ecuația de stare a unui amestec de gaze perfecte :

$$PV = (n_1 + n_2 + \ldots)RT$$

---

[1] L. de Broglie, „Thermodynamique de la particule isolée", Paris, 1964.
H. Arzelies, „Thermodynamique relativiste et quantique," Paris, 1968, p. 227.

[2] Pentru diferitele expresii ale concentrației : Vol. II, 1, p. 821—823.

[3] Exemple de ecuații de stare : Vol. II, 1, p. 20, 392, 414, 436, 766, 772 și 774.

se pot deduce imediat relațiile :

$$P = (n_1 + n_2 + \ldots)\frac{RT}{V}, \quad V = (n_1 + n_2 + \ldots)\frac{RT}{P}$$

În primul caz au fost alese ca variabile independente volumul V și temperatura absolută T iar în al doilea caz, presiunea P și temperatura T. Alegerea variabilelor independente nu este supusă la reguli fixe ci depinde de cerințele problemei și de natura sistemelor.

În capitolele următoare vom întîlni și alte mărimi termodinamice cum sînt capacitățile calorifice, energia internă, entropia ... Acestea sînt numite obișnuit *mărimi calorice* iar relațiile care le conțin, *ecuații calorice*. Ele au forma generală :

$$F(V, P, T, E \ldots) = 0 \quad \text{sau} \quad F(V, P, T, H \ldots) = 0$$

unde E reprezintă energia internă, iar H entalpia sistemului. Ca exemplu, putem menționa ecuația [1] :

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

care exprimă legătura dintre capacitățile calorifice la volum constant C_V și la presiune constantă C_P.

3. PROCESE TERMODINAMICE

Trecerea unui sistem dintr-o stare inițială într-o stare finală constituie un *proces termodinamic*. Dacă diferența dintre variabilele prin care sînt caracterizate cele două stări este extrem de mică, procesul este numit *elementar* sau diferențial. La o transformare finită, concepută ca succesiune de procese elementare, corespunde un proces *integral*.

Procesele în care sistemele nu schimbă căldură cu mediul exterior, se numesc procese *adiabatice*. Desfășurarea fenomenului Joule-Thomson, descrisă anterior [2], poate servi ca exemplu de proces adiabatic.

Procesele *neadiabatice*, care au loc cu schimb de căldură cu exteriorul sistemelor, se împart în procese izocore, izobare și izoterme. În procesele *izocore*, volumul sistemului rămîne constant și variația elementară a volumului său este nulă : $dV = 0$. Reacțiile chimice în faze condensate (lichide sau solide) au loc fără variația sensibilă de volum : sînt procese practic izocore. Procesele care se petrec la presiune constantă sînt numite procese *izobare*. Numeroase procese fizice de dilatare și schimbare de stare (topire, fierbere, ...), precum și numeroase reacții chimice sînt efectuate la presiunea atmosferică : sînt procese izobare, pentru care $dP = 0$. Procesele

[1] Vol. II, 1, p. 252.
[2] Vol. II, 1, p. 354.

izoterme se desfăşoară la temperatură constantă. Dilatarea izotermă a unui gaz, efectuarea reacţiilor chimice la temperatura constantă reprezintă exemple de procese izoterme. Pentru aceste procese subsistă condiţia: $dT = 0$.

Procesele termodinamice mai pot fi împărţite în reversibile şi ireversibile. Sînt *reversibile* procesele în care, din starea finală, sistemul poate fi readus în starea sa iniţială urmînd calea parcursă în transformarea directă, dar în sens invers. În procesele reversibile, sistemul este conceput în echilibru permanent cu mediul exterior[1]. Se înţelege că pentru a îndeplini această condiţie, un proces reversibil trebuie să se desfăşoare cu o extremă încetineală (la limită cu o viteză nulă). Ca exemplu de proces reversibil putem menţiona dilatarea izotermă şi reversibilă a unui gaz, descărcarea unui acumulator cînd tensiunea sa electromotoare este compensată printr-o tensiune contra-electromotoare şi altele. În primul exemplu, prin dilatarea de la volumul V_1 la volumul V_2, gazul furnizează lucrul mecanic:

$$\int_{V_1}^{V_2} P\,dV$$

şi absoarbe cantitatea echivalentă de căldură. Prin trecerea inversă de la volumul V_2 la volumul V_1, gazul primeşte de la mediul exterior aceeaşi cantitate de lucru mecanic şi restituie acestuia cantitatea echivalentă de căldură, egală cu cantitatea degajată în procesul direct. Readucerea sistemului din starea finală în starea sa iniţială s-a efectuat deci fără a lăsa modificări în mediul exterior. Această condiţie constituie o cerinţă esenţială pentru ca un proces să poată fi considerat reversibil.

În procesele ireversibile, variabilele care caracterizează sistemul nu mai sînt echilibrate (sau complet echilibrate) prin factori exteriori adecvaţi şi procesele se desfăşoară cu viteze finite. Ca exemple de procese ireversibile pot fi menţionate: trecerea căldurii de pe corpuri calde pe corpuri reci, destinderea unui gaz în vid, fenomenele de difuzie ... Destinderea gazului în vid este reprezentată schematic în figura I – 1. După introdu-

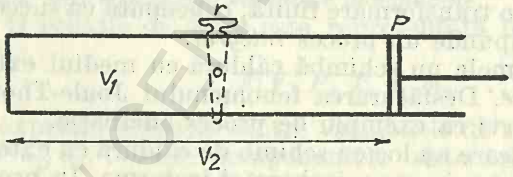


Fig. I—1. — Schema destinderii gazului perfect în vid.

cerea gazului (presupus ideal) în recipient, se închide robinetul, iar în partea acestuia din dreapta robinetului se face vid. Se deschide robinetul. De la volumul iniţial V_1, gazul rămas în urma evacuării părţii din dreapta robinetului, trece la volumul V_2 al recipientului fără ca, în decursul destinderii, presiunea sa să fie echilibrată printr-o contra-presiune: prin destindere în vid, gazul nu produce lucru mecanic. Gazul fiind perfect, destinderea sa nu este însoţită nici de efecte termice deoarece energia sa totală nu depinde de volum[2]: destinderea nu produce modificări în mediul ex-

[1] Procesele reversibile mai pot fi denumite, cu un termen potrivit „cvasistatice".
[2] Vol. II, 1, p. 20, 21.

terior. Din această ultimă stare, gazul poate fi readus la starea inițială deplasînd pistonul P pînă la robinetul r, dar în acest proces de comprimare gazul absoarbe lucrul mecanic :

$$\int_{V_1}^{V_2} P\,\mathrm{d}V$$

și cedează mediului exterior cantitatea echivalentă de căldură : readucerea sistemului din starea finală în starea inițială este acum însoțită de modificarea mediului, ce constă, în cazul de față, din absorbție, de către mediu, a unei cantități de căldură. În procesele ireversibile, readucerea unui sistem din starea finală în starea sa inițială lasă în mediul exterior modificări necompensate. Aceasta este caracteristica esențială a proceselor ireversibile.

O importanță deosebită revine așa-numitelor procese termodinamice ciclice. Un sistem parcurge un proces termodinamic *ciclic* cînd, după schimb de lucru mecanic și căldură cu mediul exterior, sistemul revine la starea sa inițială, cu condiția ca partea a doua a ciclului să nu constea din simplul parcurs, în sens invers a primei sale părți. Starea mediului exterior poate suferi însă modificări în urma efectuării ciclului.

Ca exemplu de proces termodinamic ciclic, menționăm parcursul apei în mașinile cu vapori. Absorbind căldură de la o sursă, apa se evaporă, transformîndu-se în abur de temperatură ridicată. Aburul format produce, prin destindere, lucru mecanic și își coboară temperatura. La această din urmă temperatură, cedează condensatorului o parte din căldura absorbită, de la sursă, de unde condensatul este preluat, readus la sursă și încălzit la temperatură ridicată și ciclul reîncepe.

Prin parcursul ciclului, apa nu suferă modificări chimice : ea servește numai ca agent de transformare a căldurii de la o sursă calorifică, în lucru mecanic.

4. MĂRIMI MOLARE PARȚIALE

În studiul termodinamic al amestecurilor și soluțiilor precum și al reacțiilor chimice care au loc în aceste sisteme, se întîlnesc frecvent așa-numitele *variabile* sau *mărimi molare parțiale*. Ele au fost introduse și utilizate de asemenea mai înainte[1]. Aici urmează o scurtă recapitulare și eventuale completări.

Să reluăm ca mărime fizică tipică, volumul V al unui sistem[2], care depinde de presiune, temperatură și de numărul de moli-gram $n_1, n_2, \ldots$ al componentelor sistemului, presupus omogen :

$$V = V(P, T, n_1, n_2, \ldots) \qquad \text{(I, 4—1)}$$

Variația elementară $\mathrm{d}V$ a funcției este dată de relația :

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2 \ldots} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2 \ldots} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2 \ldots} \mathrm{d}n_1 + \ldots$$

$$\ldots + \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_1, n_2 \ldots} \mathrm{d}n_i + \ldots$$

[1] Vol. II, 1, p. 832 și următoare.

[2] Notarea cu literă cu caracter gras s-a utilizat pentru a diferenția mărimile de ansamblu de alte mărimi.

La presiune și temperatură constante, expresia devine :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2\ldots} dn_1 + \ldots + \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2\ldots} dn_i + \ldots$$

sau, renunțînd la specificarea variabilelor menținute constante la derivarea parțială :

$$dV = \frac{\partial V}{\partial n_1} dn_1 + \ldots + \frac{\partial V}{\partial n_i} dn_i \qquad (I, 4-2)$$

Derivatele parțiale $\frac{\partial V}{\partial n_1}, \frac{\partial V}{\partial n_2}, \ldots$ sînt *volume molare parțiale* ale componentelor sistemului, pentru care Lewis[1] a propus notația :

$$\frac{\partial V}{\partial n_1} = \bar{V}_1, \quad \frac{\partial V}{\partial n_2} = \bar{V}_2, \ldots$$

În urma introducerii notației lui Lewis, expresia (I, 4—2) devine :

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \ldots \qquad (I, 4-3)$$

Integrînd această expresie de la 0 la n_1, n_2, ... dar menținînd constante presiunea, temperatura și *compoziția* amestecului, se obține ecuația lui Gibbs *) :

$$V = n_1\bar{V}_1 + n_2\bar{V}_2 + \ldots + n_r\bar{V}_r = \sum_{i=1}^{r} n_i\bar{V}_i \qquad (I, 4-4)$$

Diferențiind această ecuație :

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \ldots + \bar{V}_r dn_r + n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 + \ldots + n_r d\bar{V}_r$$

și comparînd rezultatul cu (I, 4—3) se obține expresia :

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 + \ldots + n_r d\bar{V}_r = 0 \qquad (I, 4-5)$$

Împărțind ecuația (I, 4—4) prin suma $n_1 + n_2 + \ldots + n_r = \sum_{i=1}^{r} n_i$ și ținînd seamă de definiția fracțiilor molare rezultă :

$$\frac{V}{\sum_{i=1}^{r} n_i} = V = x_1\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2 + \ldots + x_r\bar{V}_r = \sum_{i=1}^{r} x_i\bar{V}_i \qquad (I, 4-6)$$

---

[1] G. N. Lewis, M. Randall, „Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen", Leipzig, 1927, p. 31, traducere din l. engleză.

*) Pentru demonstrația riguroasă, a se vedea Apendicele I.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $x_1, x_2, \ldots, x_r$ sînt fracțiile molare ale componentelor sistemului iar V, volumul unui mol. Din (I, 4—5) decurg imediat ecuațiile :

$$x_1 \mathrm{d}\bar{V}_1 + x_2 \mathrm{d}\bar{V}_2 + \ldots + x_r \mathrm{d}\bar{V}_r = \sum_{i=1}^{r} x_i \mathrm{d}\bar{V}_i = 0 \qquad \text{(I, 4—7)}$$

$$x_1 \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_i} + x_2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_i} + \ldots + x_r \frac{\partial \bar{V}_r}{\partial x_i} = 0 \qquad \text{(I, 4—8)}$$

Prima, (I, 4—7), reprezintă ecuația lui *Gibbs-Duhem*. Pentru un sistem binar, ecuația lui Gibbs-Duhem devine :

$$x_1 \mathrm{d}\bar{V}_1 + x_2 \mathrm{d}\bar{V}_2 = 0 \qquad \text{(I, 4—9)}$$

sau :

$$\mathrm{d}\bar{V}_1 = -\frac{x_2}{x_1} \mathrm{d}\bar{V}_2 \qquad \text{(I, 4—10)}$$

Integrînd de la $\frac{x_2}{x_1} = 0$ pînă la o valoare $\frac{x_2}{x_1}$, rezultă :

$$\bar{V}_1 - \bar{V}_1^0 = -\int_0^{\frac{x_2}{x_1}} \frac{x_2}{x_1} \mathrm{d}\bar{V}_2 \qquad \text{(I, 4—11)}$$

$\bar{V}_1$ și $\bar{V}_1^0$ fiind volumele molare parțiale care corespund celor două limite de integrare. Integrala poate fi evaluată analitic sau grafic, după datele disponibile privind dependența dintre $\bar{V}_2$ și raportul $\frac{x_2}{x_1}$.

Din (I, 4—9) decurg de asemenea relațiile :

$$x_1 \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1} = 0, \quad x_1 \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2} = 0 \qquad \text{(I, 4—12)}$$

din care rezultă :

$$\frac{\dfrac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_1}}{\dfrac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1}} = -\frac{x_2}{x_1}, \quad \frac{\dfrac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2}}{\dfrac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2}} = -\frac{x_2}{x_1} \qquad \text{(I, 4—13)}$$

Derivatele parțiale care figurează în aceste expresii se determină din panta tangentelor la curbele obținute purtînd, într-un sistem de axe rectangulare, volumele molare parțiale $\bar{V}_1$, $\bar{V}_2$ în ordonate iar fracțiile molare în abscise. Pantele perechii de curbe nu sînt independente. Așa cum rezultă din (I, 4—12), dacă una din curbe este funcție crescătoare de fracția molară,

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAȘI

cealaltă este funcţie descrescătoare ; dacă una din curbe prezintă un maxim, cealaltă prezintă un minim. Această comportare este ilustrată prin curbele din figura I—2*a* şi *b*. Prima se referă la sistemul acetat de etil + iodură de etil iar a doua la sistemul alcool etilic + apă.

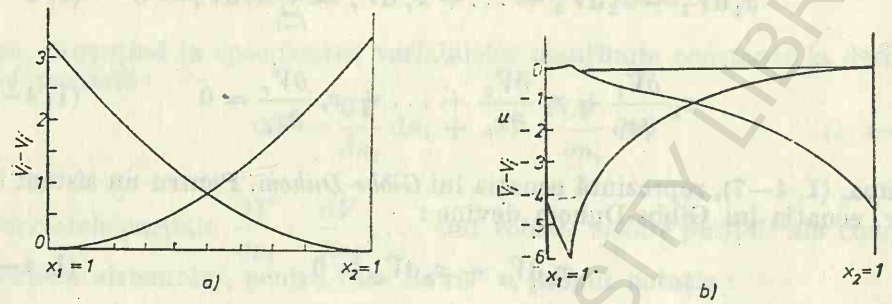


Fig. I—2. — Comportarea volumelor molare parţiale în funcţie de fracţiile molare.

Spre deosebire de mărimile molare (volum molar V, energie molară E, ...) care nu pot avea decît valori pozitive, mărimile molare parţiale pot avea valori atît pozitive cît şi negative. În adevăr, derivata $\frac{\partial V}{\partial n_i}$ poate fi pozitivă sau negativă după cum volumul sistemului V este funcţie crescătoare sau descrescătoare de numărul n_i de moli din componenta i. De menţionat, de asemenea, că mărimile molare parţiale nu depind de dimensiunile sistemelor (adică de $n_1, n_2, \ldots$) şi numai de compoziţia acestora (de raporturile dintre $n_1, n_2, \ldots$).

Mărimile molare parţiale pot fi determinate prin metode analitice sau grafice. Pentru aplicarea metodelor analitice este necesară cunoaşterea formei explicite a funcţiei $f(n_1, n_2, \ldots)$ din ecuaţia

$$V = f(n_1, n_2, \ldots) \qquad \text{(I, 4—14)}$$

În acest caz

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial n_1}\right)_{n_2}, \quad \bar{V}_2 = \left(\frac{\partial f}{\partial n_2}\right)_{n_1}, \ldots \qquad \text{(I, 4—15)}$$

De cele mai multe ori însă dependenţa mărimii V de $n_1, n_2, \ldots$, este dată în tablouri de rezultate care conţin valorile V pentru diferite valori n_1, $n_2, \ldots$ Într-un sistem de două axe rectangulare se reprezintă atunci V în

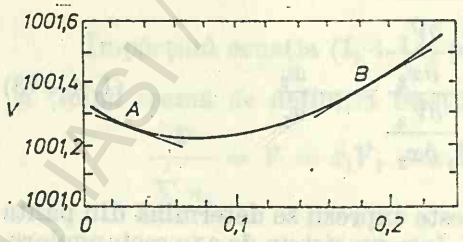


Fig. I — 3. — Volumul molar V în funcţie de n_1 şi determinarea volumului molar parţial $\bar{V}_1$.

funcţie de n_1, spre exemplu, pentru aceeaşi cantitate n_2. Panta tangentei la curba obţinută reprezintă mărimea molară parţială $\bar{V}_1$ pentru n_1 care corespunde punctului de tangenţă : fig. I—3. În figură, tangenta este dusă

în două puncte. În punctul A îi corespunde mărimii $\bar{V}_1$ o valoare negativă. La sistemele binare se poate aplica cu succes metoda grafică a *intersecției axelor*, după Bakhuis Roozeboom care a fost prezentată anterior [1].

Pentru sistemele binare s-au mai introdus așa-numitele mărimi molare *aparente*, definite prin relația

$$^{\Phi}V_2 = \frac{V - n_1\bar{V}_1}{n_2} \qquad \text{(I, 4—16)}$$

în care $^{\Phi}V_2$ reprezintă volumul molar aparent al componentului al doilea, V volumul sistemului, iar $\bar{V}_1$ volumul molar al celuilalt component. Scriind relația (I, 4—16) sub forma:

$$V = n_2\,{}^{\Phi}V_2 + n_1\bar{V}_1$$

și derivînd în raport cu n_2 rezultă expresia:

$$\bar{V}_2 = {}^{\Phi}V_2 + n_2\frac{\partial\,{}^{\Phi}V_2}{\partial n_2} \qquad \text{(I, 4—17)}$$

din care se poate deduce, pe cale grafică $\bar{V}_2$. În aceasta constă dealtfel importanța mărimilor molare aparente. Pentru soluții foarte diluate, $n_2 \sim 0$ și (I, 4—17) devine

$$\bar{V}_2^0 = {}^{\Phi}V_2^0 \qquad \text{(I, 4—18)}$$

$\bar{V}_2^0$ și $^{\Phi}V_2^0$ fiind valorile care corespund la diluție extremă.

5. REACȚII CHIMICE

Să considerăm o reacție chimică, de forma generală

$$\nu_1A_1 + \nu_2A_2 + \ldots + \nu_iA_i + \ldots \rightleftarrows \nu_1'A_1' + \nu_2'A_2' + \ldots + \nu_i'A_i' + \ldots$$

care are loc într-un sistem omogen închis, între un număr de reactanți $A_1, A_2, \ldots$ cu formarea produșilor de reacție $A_1', A_2', \ldots$ La o transformare elementară în care reacționează dn_1 moli din A_1, dn_2 moli din $A_2, \ldots$ pentru a da naștere la dn_1' moli din A_1', dn_2' moli din $A_2', \ldots$ corespunde o variație elementară dV a variabilei termodinamice V, dată de relația:

$$dV = \bar{V}_1'dn_1' + \bar{V}_2'dn_2' + \ldots - (\bar{V}_1dn_1 + \bar{V}_2dn_2 + \ldots) = \sum \bar{V}_i'dn_i' - \sum \bar{V}_idn_i \qquad \text{(I, 5—1)}$$

în care $\bar{V}_1', \bar{V}_2', \ldots$ sînt volumele molare parțiale ale produșilor de reacție iar $\bar{V}_1, \bar{V}_2, \ldots$ ale reactanților. Cantitățile dn au fost contate ca pozitive

[1] Vol. II, 1, p. 835.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru produşii $A_1', A_2', \ldots$ care apar în reacţie şi negative pentru reactanţii $A_1, A_2, \ldots$ care se consumă în reacţie. Cantităţile $dn_1, dn_2, \ldots dn_1', dn_2', \ldots$ nu sînt însă arbitrare ci sînt corelate cu coeficienţii stoechiometrici $\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_1', \nu_2', \ldots$, adică :

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \ldots = \frac{dn_1'}{\nu_1'} = \frac{dn_2'}{\nu_2'} = \ldots = d\lambda \qquad (I, 5-2)$$

Raportul comun $d\lambda$ este numit *avans elementar* [1] *de reacţie.*

Purtînd în (I, 5—1) expresiile variaţiilor $dn_1, dn_2, \ldots dn_1', dn_2', \ldots$, din (I, 5—2) rezultă

$$(\sum \nu_i' \bar{V}_i' - \sum \nu_i \bar{V}_i)\, d\lambda = dV \qquad (I, 5-3)$$

sau :

$$\sum \nu_i' \bar{V}_i' - \sum \nu_i \bar{V}_i = \frac{dV}{d\lambda} \qquad (I, 5-4)$$

Expresia generală a variaţiei elementare de volum dV, în cazul unei reacţii chimice este :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{P,T} d\lambda \qquad (I, 5-5)$$

unde :

$$\frac{dV}{d\lambda} = \sum \nu_i' \bar{V}_i' - \sum \nu_i \bar{V}_i$$

Diferenţa $\sum \nu_i' \bar{V}_i' - \sum \nu_i \bar{V}_i$ se notează obişnuit cu ΔV şi constituie *variaţia stoechiometrică* a mărimii V.

Integrînd una din ecuaţiile (I, 5—2) în raport cu λ se obţine :

$$\frac{n_i^0 - n_i}{\nu_i} = \lambda \qquad (I, 5-6)$$

n_i^0 fiind cantitatea iniţială în moli din A_i. Mărimea λ este numită grad de *avansare al reacţiei* *). ν_i are valori pozitive pentru produşii de reacţie şi negative pentru reactanţi.

În amestecurile ideale mărimile molare parţiale $\bar{V}_i$ sînt egale cu cantităţile molare V_i (care sînt constante) şi din (I, 5—5) rezultă :

$$\Delta V = \sum \nu_i' V_i' - \sum \nu_i V_i$$

deoarece λ variază între 0 şi 1.

---

[1] Vol. II, 2, capitolul I.

*) Pentru consideraţii mai ample, a se vedea Secţiunea a III-a.

BCU IAŞI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

Pentru un sistem eterogen, ecuația (I, 5—2) devine :

$$\frac{\mathrm{d}_\rho n_1^{\alpha_1}}{\nu_{1,\rho}^{\alpha_1}} = \frac{\mathrm{d}_\rho n_2^{\alpha_2}}{\nu_{2,\rho}^{\alpha_2}} = \ldots = \frac{\mathrm{d}_\rho n_1'^{\alpha_1'}}{\nu_{1,\rho}'^{\alpha_1'}} = \ldots = \mathrm{d}\lambda_\rho \qquad \text{(I, 5—7)}$$

unde $\nu_{i,\rho}^{\alpha}$ este coeficientul stoechiometric al participantului la reacție i în faza α în raport cu reacția ρ. Creșterea masei participantului (exprimată prin numărul de moli) i în faza α ca rezultat al r reacții simultane este :

$$\mathrm{d}n_i^{\alpha} = \sum_{\rho} \nu_{i,\rho}^{\alpha}\, \mathrm{d}\lambda_\rho \qquad \text{(I, 5—8)}$$

iar creșterea masei aceluiași participant în întregul sistem se obține însumînd această din urmă relație pentru toate fazele α :

$$\mathrm{d}n_i = \sum_{\alpha} \sum_{\rho} \nu_{i,\rho}^{\alpha}\, \mathrm{d}\lambda_\rho \qquad \text{(I, 5—9)}$$

Spre exemplu, disociația termică a carbonatului de calciu decurge după ecuația chimică :

$$\mathrm{CaCO_3(s)} \rightleftarrows \mathrm{CaO(s)} + \mathrm{CO_2}(g)$$

Prin urmare :

$$\nu_{\mathrm{CaCO_3}}^{1} = -1, \qquad \nu_{\mathrm{CaO}}^{2} = 1, \qquad \nu_{\mathrm{CO_2}}^{3} = 1$$

Ecuația (I, 5—2) ia atunci forma :

$$\frac{\mathrm{d}_1 n_{\mathrm{CaCO_3}}^{1}}{-1} = \frac{\mathrm{d}_1 n_{\mathrm{CaO}}^{2}}{1} = \frac{\mathrm{d}_1 n_{\mathrm{CO_2}}^{3}}{1} = \mathrm{d}\lambda_1$$

Considerațiile de mai sus sînt valabile și pentru alte transformări cum ar fi transformările alotropice, ordine→dezordine ... În aceste cazuri, λ ia denumirea de *extensiune a transformării.*

În sistemele *deschise,* la cantitatea $\nu_i\, \mathrm{d}\lambda$ datorată procesului chimic, urmează să se adauge cantitatea $\mathrm{d}_t n_i$ din participantul i transportată din mediul exterior prin pereții care limitează sistemul

$$\mathrm{d}n_i = \nu_i\, \mathrm{d}\lambda + \mathrm{d}_t n_i \qquad \text{(I, 5—10)}$$

Ființele care schimbă în permanență materie cu mediul exterior constituie exemple de sisteme deschise.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul II

PRINCIPIUL ZERO AL TERMODINAMICII ŞI NOŢIUNEA DE TEMPERATURĂ

Temperatura este o mărime intensivă, frecvent utilizată în termodinamică, alături de volum şi presiune. Pentru definirea sa, principiul zero al termodinamicii formează punct de plecare.

1. PRINCIPIUL ZERO AL TERMODINAMICII

Prin senzaţii calorice putem diferenţia calitativ corpurile după gradul lor de încălzire. Astfel, corpurile A, B, C, ... pot fi aranjate într-o succesiune unică, în care A este mai cald decît B, acesta, mai cald decît C... În această succesiune, A este firește mai cald decît C. O asemenea proprietate posedă şi numrele reale: dacă din trei numere n_1, n_2, n_3, n_1 este mai mare decît n_2 şi acesta mai mare decît n_3 atunci n_1 este mai mare decît n_3. De aici urmează că diferitelor corpuri aşezate în ordinea gradului lor de încălzire li se poate asocia cîte un număr, aşa ca numerele mai mari să corespundă corpurilor mai calde. Numărul astfel asociat unui corp poate fi numit *temperatura* sa.

Pentru cerinţe ştiinţifice noţiunea de temperatură trebuie aşezată însă pe o bază mai precisă decît poate oferi simţul caloric. În acest scop, urmează să definim egalitatea de temperatură. Aceasta rezultă din examinarea fenomenelor care au loc cînd două corpuri sînt aduse în contact, în condiţii în care volumele şi presiunile lor pot fi variate în mod independent. Pentru aceasta, cele două corpuri pot fi închise între pereţi mobili care, prin deplasările lor, pot varia presiunea şi volumul corpului.

Pereţii prin care corpurile se pot influenţa reciproc din punct de vedere termic, pot fi *neadiabatici* sau *diatermici*. Sînt pereţi prin care corpurile îşi pot transmite, unul altuia, *căldură*. Al doilea tip de pereţi, prin care corpurile nu se pot influenţa sînt *adiabatici*. Procesele care au loc în interiorul unor asemenea pereţi sînt numite *procese adiabatice*.

Contactul dintre două corpuri poate fi direct sau printr-un perete diatermic. Starea finală a sistemului, după terminarea oricărei modificări accesibilă observaţiei, este numită *echilibru termic*.

Experienţa arată că dacă două corpuri A, B sînt fiecare în echilibru termic cu un al treilea corp C, ele sînt de asemenea în echilibru termic. Privit ca rezultat experimental, acest enunţ constituie *principiul zero* al termodinamicii. El poate fi pus în paralel cu axioma din matematici potrivit căreia două cantităţi a, b, egale fiecare cu a treia cantitate c, sînt egale între ele.

Un adevăr în aparenţă trivial, principiul zero al termodinamicii formează baza conceptului ştiinţific de temperatură care va fi schiţat în cele ce urmează.

2. NOȚIUNEA DE TEMPERATURĂ

Să considerăm două corpuri omogene, în stare de echilibru, în contact printr-un perete diatermic. Starea termodinamică a fiecărui corp poate fi specificată prin două variabile: volumul unității de masă și presiunea. Fie p, v, variabilele pentru unul din corpuri și P, V pentru celălalt. Aduse în contact la o diferență inițială în starea de încălzire, va avea loc o ușoară

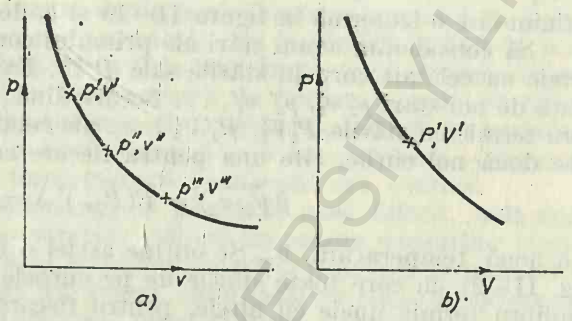


Fig. II—1. — În legătură cu noțiunea de temperatură.

schimbare în valorile presiunilor și volumelor, pînă ce se va stabili echilibrul termic. Fie p', v' și P', V' valorile variabilelor după atingerea echilibrului. Să imprimăm primului corp o secvență de stări $p'v'$, $p''v''$, $p'''v'''$, toate în echilibru cu una și aceeași stare $P'V'$ a corpului al doilea.

Într-un sistem de două axe rectangulare să purtăm presiunile p pe ordonată și volumele v pe abscisă și să trasăm curba pe care se așază punctele care reprezintă stările primului corp în echilibru cu starea $P'V'$ a celuilalt corp: fig. II-1a. Conform principiului zero al termodinamicii toate stările de pe această curbă sînt și între ele în echilibru termic.

O curbă asemănătoare poate fi trasată pentru al doilea corp, în coordonatele proprii P, V: fig. II — 1b. Această curbă redă totalitatea stărilor în echilibru cu o stare dată a primului corp și deci cu oricare alta de pe curba din figura II — 1a.

Există deci două curbe, cîte una pentru fiecare corp și fiecare stare de pe o curbă se poate găsi în echilibru cu oricare altă stare de pe aceeași curbă și de asemenea cu oricare stare de pe cealaltă curbă. Stările de acest fel au o proprietate comună, care va fi numită *temperatura* lor. Curbele cu această proprietate comună sînt numite *izoterme* și la fel și transformările de a $p'v'$ la $p''v''$, la $p'''v'''$ etc.

Ecuația curbei din figura II — 1a de variabile p, v poate satisface condiția:

$$f(p, v) = \vartheta \qquad \text{(II, 2—1)}$$

în care ϑ este o constantă pentru toate punctele de pe curba din figura II-1a. La fel pentru întreaga curbă din figura II—1b vom avea:

$$F(P, V) = \text{const.} \qquad \text{(II, 2—2)}$$

Incluzînd un număr pur convenabil în una sau alta din cele două funcții, cele două constante pot fi egalate între ele. Atunci:

$$f(p, v) = F(P, V) = \vartheta \qquad \text{(II, 2—3)}$$

Există deci o funcţie ϑ, de presiunea şi volumul unui corp omogen — unei faze — care are aceeaşi valoare pentru toate stările fazei, în echilibru termic între ele; ea este de asemenea egală cu o funcţie de presiunea şi volumul unei a doua faze, în echilibru termic cu prima. Această funcţie este numită temperatură. Scriind ecuaţia (II, 2—3) sub forma:

$$f(p_1, v_1) = F(P_1\, V_1) = \vartheta_1 \qquad \text{(II, 2—4)}$$

definim cîte o izotermă în figura II—1*a* şi *b*, de temperatură ϑ_1.

Să considerăm acum stări ale primului corp care nu sînt în echilibru termic cu celălalt corp în stările sale $P'V'$. Există atunci o întreagă secvenţă de noi stări $p_2' v_2'$, $p_2'' v_2''$, ... fiecare dînd naştere la o stare de echilibru termic cu stările $P_2'V_2'$, $P_2''V_2''$, ... ale celuilalt corp. Aceste stări definesc două noi curbe, cîte una pentru fiecare corp, care satisfac relaţia:

$$f(p_2, v_2) = F(P_2, V_2) = \vartheta_2 \qquad \text{(II, 2—5)}$$

şi o nouă temperatură, ϑ_2. Se obţine astfel o familie infinită de izoterme (fig. II—2), în care toate stările de pe curbele care se corespund sînt în echilibru termic unele cu altele, pentru fiecare temperatură.

Urmează deci că alegînd o substanţă potrivită ca fază (corp) de referinţă, se poate defini o *scală empirică* de temperatură cu ajutorul unor funcţii corespunzătoare $F(P, V)$ şi a unei *convenţii* privind numărătoarea izotermelor sale. Acest corp de referinţă constituie un *termometru*.

Temperatura apare astfel ca o funcţie oarecare de presiunea şi volumul unui corp (fază) de referinţă care rămîne constantă cînd aceasta trece printr-o secvenţă de stări în echilibru una cu alta. Expresia funcţiei adoptate şi numărătoarea izotermelor formează obiect de convenţie [1].

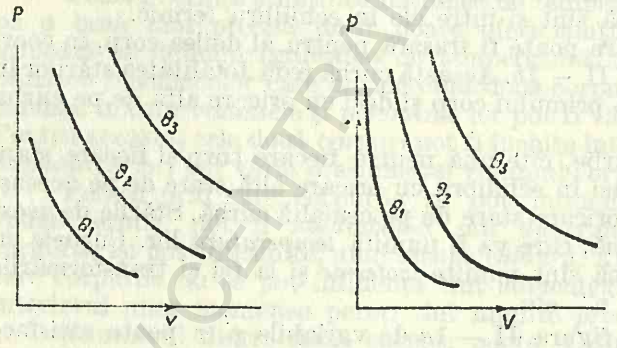


Fig. II—2. — Pentru a defini o scară empirică de temperatură.

3. SCALA CENTIGRADĂ ŞI ABSOLUTĂ DE TEMPERATURĂ

Relaţia $F(P, V) = \vartheta$ poate fi înlocuită prin relaţia echivalentă:

$$V = f(P, \vartheta)$$

[1] Pentru expuneri mai amănunţite: P. L. Landsberg, „Thermodynamics", New York, London, 1961, p. 12—19; K. Denbigh, „The Principles of Chemical Equilibrum", Cambridge, 1971, p. 9—14. Un studiu critic al noţiunii de temperatură: E. Mach, „Prinzipien der Wärmelehre", Leipzig, 1923, p. 39—57.

Variațiile de volum devin astfel indicii ale variațiilor de temperatură. Alegerea volumului ca indiciu al stării termice a unui corp sau sistem are caracter convențional. Arbitrară și convențională este și alegerea substanței care formează corpul termometrului : mercur, alcool, ... Admițînd aceste convenții, termometrul urmează să fie gradat. Prin această operație variațiile de volum ale substanței termometrului sînt asociate cu stări termice determinate. Procedeul aplicat constă în alegerea a două temperaturi fixe : punctul triplu al apei și temperatura sa de fierbere. Creșterea aparentă de volum (neglijînd dilatarea pereților recipientului) este împărțită în 100 de părți egale — de grade, numerotate de la 0 la 100. Împărțirea și numerotarea este continuată atît deasupra temperaturii de fierbere a apei cît și sub punctul său triplu. Grație acestui procedeu, fiecărui număr de pe scala termometrului îi corespunde o stare termică — o temperatură — determinată. Rezultă astfel scala termometrică *centigradă sau Celsius*.

Deoarece diferitele substanțe se dilată în mod diferit, indicațiile termometrelor depind într-o oarecare măsură de natura corpurilor termometrice. Se mai adaugă, firește, dilatarea pereților tuburilor termometrice care depinde de natura sticlei din pereți. Indicațiile lor coincid perfect numai la cele două puncte fixe ale apei : punctul triplu și temperatura de fierbere.

Gazele sînt mult mai dilatabile decît lichidele și solidele. Astfel pe cînd dilatarea mercurului este de numai 7 ori mai mare decît a sticlei, dilatarea gazelor este de 146 ori mai mare. Pe lîngă faptul că variațiile de volum, între aceleași stări termice, sînt cu mult mai mari și mai exact măsurabile la gaze, influența dilatării pereților vaselor este cu totul neglijabilă. În plus, gazele perfecte prezintă aceeași comportare la dilatare. Volumul lor V, la temperatura t, este dat de relația [1] :

$$V = V_0(1 + \alpha t) \qquad \text{(II, 3—1)}$$

în care coeficientul de dilatare α este egal cu $\frac{1}{273{,}16}$. Între volume și temperaturi există corespondența :

V,	V_0	$V_0(1+\alpha)$,	$V_0(1+2\alpha)$, ...	$V_0(1+100\alpha)$	+ ...	$V_0(1+\alpha t)$
t,	0	1	2	100	...	t

În funcție de volumul V, temperatura t este dată de relația :

$$t = \frac{V - V_0}{\alpha V_0} \qquad \text{(II, 3—2)}$$

care decurge nemijlocit din (II, 3—1).

În locul volumului V se poate utiliza presiunea gazului P, care depinde de temperatură după aceeași lege ca și volumul [1] :

$$P = P_0(1 + \beta t), \quad \beta = \alpha \qquad \text{(II, 3—3)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 19.

Relația (II, 3—2) poate fi înlocuită prin relația echivalentă :

$$t = \frac{P - P_0}{\alpha P_0} \qquad \text{(II, 3—4)}$$

Din (II, 3—3) rezultă că la temperatra de — 273,16°C, presiunea gazului se anulează. Un gaz perfect nu mai poate fi răcit sub —273,16, temperatură la care fluidul nu mai conține „căldură". Această temperatură, la care $P_0 \to 0$, este numită *temperatură absolută*. Ea poate fi definită prin relația :

$$T = \frac{P}{\alpha P_0} = 273{,}16\,\frac{P}{P_0} \qquad \text{(II, 3—5)}$$

Din (II, 3—4) și (II, 3—5) rezultă relația de legătură între temperaturile T și t :

$$T = t + 273{,}16 \qquad \text{(II, 3—6)}$$

În scala temperaturii absolute, numită temperatură *Kelvin*, un grad de temperatură este egal cu un grad de temperatură din scala Celsius [1].

Definiția temperaturii absolute va fi reluată odată cu principiul al doilea din termodinamică.

Arzelies [2] deosebește 4 tipuri de temperaturi :

1) O *temperatură cinetică* ϑ, care intră în expresia legii gazelor perfecte :

$$PV = R\vartheta$$

2) O *temperatură pseudocinetică* $\overset{*}{\vartheta}$, care intervine în calculele privind gazele relativiste :

$$\overset{*}{\vartheta} = \frac{\vartheta}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

$\beta = \frac{v}{c}$, v fiind viteza corpului iar c, a luminii. Pentru viteze mici, $\overset{*}{\vartheta}$ se reduce la ϑ.

3) O *temperatură de distribuție* τ, care intră în funcția de distribuție a lui Boltzmann :

$$N_i = N\,\frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{k\tau}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{k\tau}}}$$

4) O *temperatură Carnot* sau *temperatură absolută*, definită prin condițiile :

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

unde dS este o diferențială totală exactă ;

$$\text{când } T \to 0,\ dS \to 0$$

Temperaturile T_1 și T_2 a două medii în contact sînt egale :

$$T_1 = T_2$$

---

[1] Pentru o prezentare mai amănunțită a scalei temperaturii absolute : Rodica Vîlcu, „Termodinamica chimică", București, Edit. tehnică, 1975, p. 33—37.

[2] H. Arzelies, „Thermodynamique relativiste et quantique, Paris, 1968, p. XVII.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru un gaz nerelativist format din boltzoni :

$$\tau = T = \vartheta, \quad \overset{*}{\vartheta} = \vartheta$$

Pentru un gaz relativist format din boltzoni :

$$\tau = T = \overset{*}{\vartheta}, \quad \vartheta \neq \overset{*}{\vartheta}$$

Pentru un gaz nerelativist format din bosoni sau fermioni :

$$\tau = T \neq \overset{*}{\vartheta}, \quad \vartheta = \overset{*}{\vartheta}$$

Pentru un gaz relativist format din bosoni și fermioni :

$$\tau = T \neq \overset{*}{\vartheta}, \quad \vartheta \neq \overset{*}{\vartheta}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

LUCRUL MECANIC. CĂLDURĂ. ENERGIE

Lucrul mecanic, căldura, energia sînt noţiuni de bază în termodinamică. Semnificarea lor concretă se presupune cunoscută. De aceea, ne limităm în capitolul de faţă, la simpla lor recapitulare, urmată de unele completări, utile ulterior.

1. LUCRUL MECANIC

Lucrul elementar dL efectuat de o forţă F, într-o deplasare elementară ds a punctului său de aplicaţie, este egal cu produsul scalar $\boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{ds}$: fig. III—1.

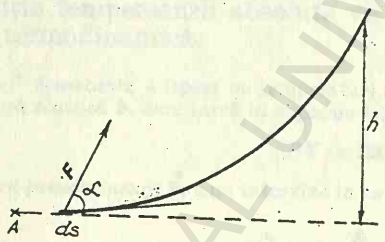


Fig. III—1. — Lucrul elementar al unei forţe F.

$$dL = \boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{ds} = F \cos\alpha \, ds \qquad \text{(III, 1—1)}$$

Lucrul elementar dL este pozitiv cînd $\alpha < \frac{\pi}{2}$, negativ pentru $\alpha > \frac{\pi}{2}$ sau nul dacă $\alpha = \frac{\pi}{2}$.

În coordonate carteziene forţa F este definită prin proiecţiile sale F_x, F_y, F_z, pe axele O_x, O_y, O_z:

$$\boldsymbol{F} = F_x \boldsymbol{i} + F_y \boldsymbol{j} + F_z \boldsymbol{k} \qquad \text{(III, 1—2)}$$

$\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$ fiind vectorii unitari după cele trei axe. La fel, se poate scrie pentru deplasarea elementară:

$$\boldsymbol{ds} = dx\boldsymbol{i} + dy\boldsymbol{j} + dz\boldsymbol{k}$$

unde dx, dy, dz sînt proiecţiile elementului ds pe cele trei axe. Formînd produsul scalar $\boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{ds}$ rezultă:

$$dL = \boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{ds} = F_x \, dx + F_y \, dy + F_z \, dz \qquad \text{(III, 1—3)}$$

deoarece $\boldsymbol{i} \cdot \boldsymbol{j} = \boldsymbol{i} \cdot \boldsymbol{k} = \ldots = 0$, pe cînd $\boldsymbol{i} \cdot \boldsymbol{i} = \boldsymbol{j} \cdot \boldsymbol{j} = \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{k} = 1$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lucrul corespunzător la o deplasare finită a punctului de aplicație al forței se obține însumînd cantitățile elementare dL din (III, 1—1) sau (III, 1—3):

$$L = \int_A^B \boldsymbol{F} \cdot d\boldsymbol{s} = \int_A^B (F_x\,dx + F_y\,dy + F_z\,dz) \qquad \text{(III, 1—4)}$$

Pentru efectuarea integralei este necesară cunoașterea dependenței forței F sau a proiecțiilor sale, de coordonatele x, y, z.

Exemplu. În cîmpul gravitației terestre $F_x = F_y = 0$, $F_z = mg$, m fiind masa corpului iar g, accelerația gravitațională. Integrala (III, 1—4) devine:

$$L = mg\int_A^B dz = mg(z_B - z_A) \qquad \text{(III, 1—5)}$$

Este lucrul efectuat împotriva forței gravitaționale la ridicarea unei mase m de la înălțimea z_A la înălțimea z_B. Dacă A se află la suprafața pămîntului, $z_A = 0$, $z_B = h$, h fiind înălțimea la care a fost ridicată masa m: $L = m\,g\,h$.

Să se observe că lucrul L nu depinde decît de înălțimea h și este independent de drumul parcurs cînd masa m este ridicată la această înălțime. Această proprietate nu este comună tuturor sistemelor. Există sisteme la care lucrul L depinde de drumul urmat de forța F în deplasarea sa. Este cazul cînd ridicarea masei m ar trece prin zone de frecare: odată cu forța gravitațională trebuie învinse, atunci și forțele de frecare, iar lucrul $m\,g\,z_B$ ar depinde și de calea parcursă în aceste zone.

Să considerăm acum masa m în cădere liberă după verticală. Fie v viteza de cădere într-un moment în care ea se află undeva între z_A și z_B. Lucrul elementar efectuat de forța gravitațională este acum:

$$dL = \boldsymbol{F} \cdot d\boldsymbol{s} = -\,mg\,dh$$

dh fiind deplasarea elementară pe verticală. Cum $F_z = \dfrac{d}{dt}(mv)$ iar masa nedepinzînd de timp, rezultă:

$$dL = -\,mg\,dh = m\frac{dv}{dt}ds = m\,dv\frac{ds}{dt} = mv\,dv = d\left(\frac{1}{2}mv^2\right) \qquad \text{(III, 1—6)}$$

Cantitatea $\dfrac{1}{2}mv^2$ reprezintă *energia cinetică* corespunzătoare iar $d\left(\dfrac{1}{2}mv^2\right)$, variația sa elementară. Integrînd ecuația (III, 1—6) se obține:

$$mgh + \frac{1}{2}mv^2 = \text{const} \qquad \text{(III, 1—7)}$$

Cantitatea mgh depinde de h, adică de poziția masei m în spațiu și reprezintă *energia* sa de poziție sau *potențială*. Suma dintre energia potențială și cinetică constituie *energia mecanică* a sistemului. Din (III, 1—7) rezultă că energia mecanică a unui sistem păstrează o valoare constantă : *se conservă*. În punctul z_B, viteza $v = 0$ iar energia sistemului se reduce la forma sa potențială mgh; în punctul z_A, după o cădere liberă, $h = 0$ și sistemul posedă în acel moment numai energia cinetică $\frac{1}{2} mv_A^2$.

Concluzia exprimată prin ecuația (III, 1—7) este generală. Însemnînd cu E_p energia potențială și cu E_c energia cinetică a unui mobil, putem scrie :

$$E_{mec} = E_p + E_c = \text{const.} \qquad \text{(III, 1—8)}$$

Sistemele în care energia mecanică se conservă sînt numite *sisteme conservative* iar forțele care le caracterizează, *forțe conservative*. Numai în asemenea sisteme, lucrul efectuat de forțele conservative nu depinde de drumul parcurs de mobil.

Forțele conservative satisfac condiția care decurge din (III, 1—5) punînd : $mgz_A = U_A$, $mgz_B = U_B$, U_A și U_B constituie energia potențială sau *potențialul forței* mg în punctele A și B. Lucrul L mai poate fi exprimat astfel, prin relația :

$$L = -(U_A - U_B) = mg(z_B - z_A)$$

ca diferență de potențial între punctele A și B. La un lucru elementar revine expresia :

$$\mathrm{d}L = mg\,\mathrm{d}z = -\mathrm{d}U$$

Deci :

$$F_z = mg = -\frac{\partial U}{\partial z}$$

Forța mg derivă de la potențialul gravitațional U iar componenta sa după axa z este egală cu derivata acestui potențial în raport cu z, luată cu semn schimbat.

Și acest rezultat este general și componenta F_s a unei forțe conservative după o direcție s devine :

$$F_s = -\frac{\partial U}{\partial s}$$

Componentele sale F_x, F_y, F_z sînt date de expresiile :

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad F_y = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} \qquad \text{(III, 1—9)}$$

Se mai spune că forța F derivă de la un potențial sau este gradientul negativ al potențialului scalar U :

$$\boldsymbol{F} = -\,\boldsymbol{\mathrm{grad}}\,U \qquad \text{(III, 1—10)}$$

La această ecuație vectorială corespund cele trei ecuații în coordonate carteziene din (III, 1—9).

Cîmpul gravitațional, cîmpul electrostatic, cîmpul forțelor intermoleculare din gazele reale și lichide ..., sînt exemple de cîmpuri de forțe conservative [1].

Conservarea energiei mecanice mai poate fi privită dintr-un punct de vedere care s-a dovedit susceptibil de generalizare. Să considerăm o

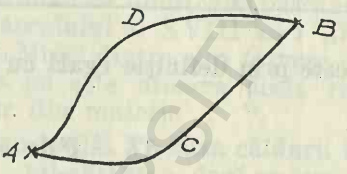


Fig. III—2. — Lucrul care însoțește aceeași transformare nu depinde de drumul parcurs.

succesiune de transformări prin care un sistem mecanic trece din starea A în starea B, pe calea $A\,C\,B$ (fig. III—2). Lucrul mecanic care însoțește transformarea este egal cu diferența $U_B - U_A$. Un lucru egal însoțește trecerea sistemului din A în B pe oricare altă cale ADB: Lucrul care însoțește una și aceeași transformare — din starea A în starea B — nu depinde de drumul parcurs între cele două stări.

Dacă într-o transformare ciclică, sistemul este adus din starea A în starea B pe drumul $A\,C\,B$ și este apoi readus din starea B în starea inițială A pe traseul $B\,D\,A$, lucrul mecanic asociat este nul, deoarece $(U_B - U_A) + (U_A - U_B) = 0$. Dacă lucrul pe una din căi, pe drumul $B\,D\,A$, spre exemplu adică $(U_B - U_A)_{BDA}$ ar fi mai mic decît lucrul asociat cu transformarea $A\,C\,B$, adică $(U_A - U_B)_{ACB}$ ar rezulta, la efectuarea unui ciclu $A\,C\,B\,D\,A$, un cîștig de lucru mecanic egal cu diferența $(U_A - U_B)_{ACB} - (U_B - U_A)_{BDA}$. S-ar putea construi atunci o mașină cu funcționare periodică care, pentru fiecare ciclu, ar furniza, *din nimic*, un lucru egal cu această diferență. O asemenea mașină, capabilă să furnizeze lucru mecanic din nimic, ar constitui un *perpetuum mobile* mecanic. Cum diferența amintită $(U_B - U_A)_{ACB} - (U_B - U_A)_{BDA} = 0$, o asemenea mașină nu poate exista. Imposibilitatea existenței unui perpetuum mobile mecanic reprezintă un alt enunț al conservării energiei mecanice.

Imposibilitatea existenței unui perpetuum mobile mecanic era clară la numeroși gînditori din trecut: Leonardo da Vinci (1452—1519), Galileo Galilei (1564—1642), R. Descartes (1596—1650), Chr. Huygens (1629—1695), G. W. Leibnitz (1646—1716), Daniel Bernoulli (1700—1782), G. C. Coriolis (1792—1843), J. V. Poncelet (1788—1867) și alții.

Lucrul de dilatare izotermă a unui gaz este de asemenea o mărime frecvent întîlnită în termodinamică. Pentru deducerea sa să considerăm un gaz închis într-un recipient cilindric, prevăzut cu un piston etanș P, de secțiunea S care se poate mișca fără frecare în interiorul cilindrului

[1] Pentru alte completări din mecanica clasică vezi Vol. II, 1, Apendice VIII, p. 1003.

(fig. III—3). La o deplasare elementară spre exterior ds a pistonului, gazul se dilată, mărindu-şi volumul cu cantitatea $S\,ds = dV$. Dacă F este forţa de expansiune a gazului, lucrul său elementar corespunzător este $F\,ds$, deoarece deplasarea sa are loc pe direcţia proprie. Cum presiunea P a

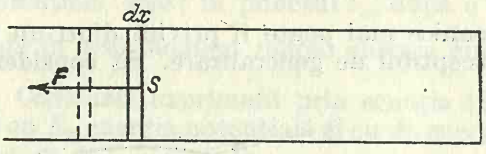


Fig. III—3. — Lucrul elementar de dilatare a unui gaz.

gazului este prin definiţie egală cu raportul $\frac{F}{S}$, rezultă succesiv

$$dL = F\,ds = PS\,ds = P\,dV \qquad (III, 1-11)$$

Lucrul care corespunde la o dilatare izotermă finită de la volumul V_1 la volumul V_2 se obţine integrînd ecuaţia (III, 1—11):

$$L = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV$$

Cunoscînd expresia presiunii P în funcţie de V, integrala poate fi efectuată.

Spre exemplu, pentru un mol de gaz care urmează ecuaţia lui van der Waals:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

unde V este volumul molar al gazului iar a şi b sînt constante[1], lucrul elementar fiind:

$$dL = P\,dV = \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV$$

la o dilatare izotermă de la volumul V_1 la volumul V_2 corespunde lucrul:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

Pentru $a = 0$, $b = 0$ regăsim lucrul de dilatare izotermă a unui mol de gaz perfect.

Ca unitate pentru lucrul mecanic se utilizează ergul, kgf·metrul, Nm, cm^3 atmosfera etc ... Corespondenţa dintre unităţile de lucru este redată în Apendice I.

---

[1] Vol. II, 1, p. 398 şi următoare.

2. DESPRE CĂLDURĂ

Măsurarea căldurii şi determinarea naturii sale au format obiectul a numeroase încercări experimentale, reflexiuni şi concepţii teoretice. Fiind uşor de definit egalitatea şi adunarea a două sau mai multe cantităţi de căldură, căldura se relevă ca mărime măsurabilă. Pe această însuşire s-a constituit şi dezvoltat în secolul al XIX-lea *calorimetria*[1] şi s-a definit *caloria* ca acea cantitate de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram de apă, de la 14,5 la 15,5°C.

Asupra naturii căldurii s-au exprimat cu uimitoare pătrundere Lavoisier şi Laplace[2] încă spre sfîrşitul secolului al XVIII-lea: „Fizicienii nu au o părere despre natura căldurii. Mulţi dintre ei o privesc ca pe un fluid ... Alţi fizicieni cred că căldura nu este altceva decît rezultatul mişcărilor neobservate ale moleculelor din materie ... ".

Idei asemănătoare a exprimat Rumford[3]. Pe baza căldurii degajate la găurirea ţevilor de tun, el conchide: „mi-ar fi greu, dacă nu imposibil... să-mi fac o idee determinată despre ceea ce am obţinut şi împărtăşit în aceste încercări, dacă nu le-aş considera *mişcare*".

Carnot[4] consideră, de asemenea, căldura ca mişcare a corpusculelor care constituie materia. „La chaleur n'est autre chose que la puissance motrice ou plutôt que le mouvement qui a changé de forme. C'est un mouvement dans les particules des corps".

Ideea că în esenţă, căldura oglindeşte starea de mişcare a corpusculelor din materie s-a impus odată cu dezvoltarea teoriei molecular-cinetice a materiei. În prezent, conform uneia din concluziile acestei teorii, căldura apare ca energie de mişcare a moleculelor în gazele perfecte[5], ca energie cinetică şi potenţială a corpusculelor din corpurile condensate, lichide şi solide.

Căldura şi lucrul mecanic — energia mecanică — sînt deci de aceeaşi natură. De aici urmează că lucrul mecanic poate fi transformat în căldură şi căldura în lucru mecanic. Acest fapt experimental a fost fundamentat teoretic, ca lege naturală, de Julius Robert Meyer[6]. În aceeaşi lucrare el încearcă să evalueze echivalentul mecanic al caloriei din datele cunoscute în acel timp. Datorăm însă lui Joule[7] dovada existenţei unei proporţionalităţi între lucru mecanic şi căldură şi determinarea exactă a echivalentului mecanic al caloriei, printr-o serie de experienţe variate care se desfăşoară în lungul interval de timp dintre anii 1843 — 1878.

Dacă din Q cal se obţine lucrul mecanic L, între cele două cantităţi există relaţia:

$$L = JQ$$

---

[1] Pentru istoric şi observaţii critice: E. Mach, op. cit., p. 153—210.

[2] „Zwei Abhandlungen über die Wärme" (1780, 1784). „Ostwald'sche Ausgabe", Leipzig, 1892.

[3] „An Enquiry concerning the source of the heat which is excited by friction", Royal Society, January 25, 1798.

[4] S. Carnot, „Sur la puissance motrice du feu", Paris, 1824. Reimpression: Paris, 1878.

[5] Vol. II, 1, p. 26, 477, 531, 723.

[6] J. R. Meyer, *Ann. der Chem. und Pharmazie*, 1842.

[7] J. P. Joule, *Phil. Mag.*, 23, 263 (1843).
J. P. Joule, „Scientific Papers," London, 1884.

unde $J = 4{,}185 \cdot 10^7$ ergi·cal^{-1} sau 4,185 jouli·cal^{-1} [1]. Dacă se exprimă în aceleaşi unităţi atît lucrul cît şi cantitatea de căldură, factorul $J=1$, poate fi omis din calcule.

3. DESPRE ENERGIE

Relaţii reciproce de transformare există însă nu numai între căldură şi lucrul mecanic ci şi între energia electromagnetică şi căldură sau lucru, între energia proceselor chimice din pilele galvanice şi energia electrică obţinută şi altele. Acest rezultat bazat pe o întinsă şi multilaterală experienţă a condus la elaborarea noţiunii de *energie* faţă de care lucrul mecanic, căldura, ..., sînt forme particulare de manifestare. Ca fond comun al diferitelor forme de energie poate fi considerat lucrul mecanic, mai accesibil cunoaşterii şi cu un stagiu mai îndelungat în istoria ştiinţelor. Putem deci defini *energia* unui sistem prin *capacitatea sa de a furniza lucru mecanic.*

Între diferitele forme de energie există însă nu numai relaţii de interconversiune ci şi relaţii de proporţionalitate, factori de *echivalenţă.* Aceşti factori sînt cunoscuţi cu mare exactitate [1], ceea ce asigură precizia calculelor în care ei sînt implicaţi.

Oricărui corp sau sistem de corpuri i se poate atribui, pentru fiecare stare în care se află, o energie determinată, datorată mişcării particulelor constituente (atomi, ioni, molecule) şi interacţiilor dintre ele. Ea formează *energia totală* a sistemului. Energia internă a sistemului E, egală cu diferenţa dintre energia totală şi suma energiei cinetice şi potenţiale, depinde numai de starea sistemului şi este independentă de istoria anterioară a acestuia. Variaţia sa elementară :

$$\mathrm{d}E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,n_1,n_2\ldots} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,n_1,n_2\ldots} \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial E}{\partial n_1}\right)_{T,V,n_2\ldots} \mathrm{d}n_1 + \ldots$$

$$\ldots + \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1\ldots} \mathrm{d}n_i + \ldots \qquad \text{(III, 3—1)}$$

care depinde de volum, temperatură şi compoziţia sistemului este o diferenţială totală exactă. Pentru un ciclu de transformări, în urma cărora sistemul revine la starea sa iniţială :

$$\oint \mathrm{d}E = 0 \qquad \text{(III, 3—2)}$$

Între două stări A, B ale sistemului, variaţia energiei interne depinde numai de diferenţa $E_B - E_A$ dintre valorile E_B şi E_A ale energiei interne :

$$\int_A^B \mathrm{d}E = E_B - E_A \qquad \text{(III, 3—3)}$$

[1] Apendice II.

O altă mărime, frecvent utilizată în termodinamică, este *entalpia H*. Ea este legată de energia internă *E* prin relaţia :

$$H = E + PV \qquad \text{(III, 3—4)}$$

Variaţia sa elementară :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2\ldots} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2\ldots} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2\ldots} dn_1 + \ldots$$

$$+ \ldots \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1\ldots} dn_i + \ldots$$

este de asemenea o diferenţială totală exactă, care pentru un ciclu de transformări îndeplineşte condiţia :

$$\oint dH = 0 \qquad \text{(III, 3—5)}$$

iar pentru trecerea sistemului din starea *A* în starea *B*, variaţia de entalpie devine :

$$\int_A^B dH = H_B - H_A \qquad \text{(III, 3—6)}$$

Energiile molare parţiale $\bar{E}_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}$ şi entalpiile molare parţiale $\bar{H}_i = \frac{\partial H}{\partial n_i}$ au fost definite şi introduse anterior [1]. Semnificarea mecanico-statistică a energiei *E*, a fost inclusă pentru diferite sisteme, în capitolele VII şi X ale volumului II, 1, sub forma de „Elemente de mecanică statistică" [2]. Depinzînd de funcţia de partiţie *Z* a sistemului :

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(III, 3—7)}$$

evaluarea energiei interne se reduce la determinarea acestei funcţii, ceea ce pentru sistemele formate din particule cu interacţie, nu este uşor.

Pentru o reacţie chimică de forma generală :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

variaţia elementară de entalpie d*H*, la temperatură şi presiune constantă, este dată de relaţia :

$$dH = \bar{H}_1' dn_1' + \bar{H}_2' dn_2' + \ldots - (\bar{H}_1 dn_1 + \bar{H}_2 dn_2 + \ldots) = \sum \bar{H}_i' dn_i' - \sum \bar{H}_i dn_i$$

---

[1] Vol. II, 1, p. 841—843.
[2] Vol. II, 1, p. 210—248 ; 280—296.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$dn'_1, dn'_2, \ldots, dn_1, dn_2, \ldots$ fiind cantităţile elementare din produşii care apar în reacţie şi din reactanţii care se consumă. Cum aceste cantităţi satisfac condiţia (I, 5—2), din expresia precedentă rezultă :

$$\Delta \boldsymbol{H} = \sum \nu'_i \bar{H}'_i - \sum \nu_i \bar{H}_i = \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \lambda} \qquad \text{(III, 3—8)}$$

Este variaţia steochiometrică de entalpie la presiune şi temperatură constante. Cînd odată cu reacţia chimică variază atît presiunea cît şi temperatura, ecuaţia precedentă devine :

$$d\boldsymbol{H} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial P}\right)_{P,\lambda} dP + \left(\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad \text{(III, 3—9)}$$

O expresie asemănătoare se obţine pentru variaţia stoechiometrică a energiei interne :

$$\Delta \boldsymbol{E} = \sum \nu'_i \bar{E}'_i - \sum \nu_i \bar{E}_i = \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial \lambda} \qquad \text{(III, 3—10)}$$

O ecuaţie echivalentă cu (III, 3—9) se obţine pentru $d\boldsymbol{E}$:

$$d\boldsymbol{E} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial \lambda}\right)_{T,\lambda} d\lambda \qquad \text{(III, 3—11)}$$

Ecuaţiile (III, 3—8) şi (III, 3—10) se referă la *variaţiile* de energie internă şi de entalpie, singurele accesibile măsurătorilor experimentale din termodinamică. Teoria generală a relativităţii permite însă şi evaluarea directă a energiei interne E a unui sistem de masă m, cu ajutorul relaţiei[1] :

$$E = mc^2 \qquad \text{(III, 3—12)}$$

din teoria relativităţii generale în care c este viteza luminii. În termodinamică, se aplică foarte rar.

[1] Vo. I, 1, p. 36.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul IV

PRINCIPIUL ÎNTÎI AL TERMODINAMICII

Principiul întîi al termodinamicii constituie, în fond, o particularizare a legii conservării energiei, aplicabilă la sistemele termodinamice (care schimbă cu exteriorul căldură şi lucru mecanic). De aceea, vom prezenta mai întîi legea conservării energiei şi apoi vom aborda formularea acestei legi potrivit cerinţelor termodinamicii, ceea ce constituie esenţa principiului întîi.

1. CONSERVAREA ENERGIEI

În § III, 1 s-a arătat că energia mecanică a unui sistem se conservă. Paralel cu constituirea noţiunii de energie şi cu constatarea existenţei unor raporturi determinate de echivalenţă între diversele sale forme, apare logică extinderea conservării energiei mecanice la toate manifestările de energie. Într-un sistem izolat, *energia păstrează deci o valoare constantă — se conservă — şi dispariţia sau diminuarea cantitativă a unor forme de energie este însoţită de apariţia unor cantităţi echivalente din alte forme.* Această generalizare formează legea conservării energiei.

Considerînd, printr-o extrapolare îndrăzneaţă, Universul ca sistem izolat, legea conservării energiei mai poate fi enunţată astfel: Energia din Univers este constantă, inaugmentabilă şi indestructibilă.

Legea conservării energiei a fost enunţată pentru prima dată de Julius Robert Meyer care, în lucrarea sa „Über die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel"[1] din 1845, scria: „Energia, în calitate de cauză a mişcării este un obiect *indestructibil*... *crearea* sau *nimicirea* unei energii este în afara domeniului de gîndire şi acţiune umană".

Cîţiva ani mai tîrziu, Helmholtz[2] a dat legii conservării energiei un enunţ prin care se generalizează imposibilitatea unui perpetuum mobile mecanic. Potrivit acestui enunţ, nu poate exista o maşină cu funcţionare periodică capabilă să creeze energie din nimic. O asemenea maşină ar constitui un *perpetuum mobile de speţa întîi*[3]. Imposibilitatea existenţei unui perpetuum mobile de speţa întîi formează un alt enunţ al legii conservării energiei.

Eşecul tuturor încercărilor, de mai multe secole, ale unui mare număr de oameni de a construi un perpetuum mobile de speţa întîi, formează o bază experimentală fără seamăn de solidă care conferă acestei legi o absolută certitudine.

---

[1] J. R. Meyer, „Mechanik der Wärme", Stuttgart, 1867.

[2] R. von Helmholtz, „Über die Erhaltung der Kraft", Berlin, 1847.

[3] Specificarea „de speţa întîi" este necesară pentru că, aşa cum se va vedea mai tîrziu, se poate imagina un perpetuum mobile de *speţa a doua*, diferit de cel introdus aici.

2. FORMULAREA PRINCIPIULUI ÎNTÎI DIN TERMODINAMICĂ

Să considerăm un sistem termodinamic închis care poate schimba căldură şi lucru mecanic cu mediul exterior. Pentru o formulare diferenţială a principiului întîi să presupunem că sistemul primeşte din afară o cantitate foarte mică dQ de căldură şi furnizează un lucru elementar dL. Diferenţa $dQ - dL$ produce o variaţie elementară dE a energiei interne a sistemului şi deci:

$$dQ - dL = dE \quad \text{sau} \quad dQ = dE + dL$$

Dacă lucrul dL se reduce la lucrul elementar de dilatare din (III, 1—11), cum vom presupune în cele ce urmează, ultima relaţie devine:

$$dQ = dE + P\,dV \qquad \text{(IV, 2—1)}$$

Este expresia diferenţială a principiului întîi al termodinamicii. Dintre mărimile care figurează în această expresie, dE şi dV sînt diferenţiale totale exacte pe cînd dQ este o cantitate foarte mică — un *diminutiv*. Trecerea unui sistem dintr-o stare 1 în altă stare este însoţită de o variaţie a energiei totale egală cu diferenţa $E_2 - E_1$ şi de variaţia de volum $V_2 - V_1$ dar de o absorbţie de căldură Q egală cu $\sum dQ$. Pentru a marca această deosebire, cantitatea foarte mică de căldură este notată adesea prin q sau $đQ$. Pentru simetria formulelor vom păstra însă notaţia dQ introdusă mai sus.

În locul energiei interne E se poate introduce entalpia H. Cum

$$dH = dE + P\,dV + V\,dP$$

se obţine imediat egalitatea:

$$dE + P\,dV = dH - V\,dP$$

şi (IV, 2—1) devine:

$$dQ = dH - V\,dP \qquad \text{(IV, 2—2)}$$

în care dH este diferenţială totală exactă. Ecuaţia (IV, 2—2) este o altă expresie diferenţială a principiului întîi al termodinamicii.

Pentru o transformare finită, prin care sistemul trece din starea 1 în starea 2, în urma căreia energia internă variază de la E_1 la E_2 iar entalpia de la H_1 la H_2, ecuaţiile (IV, 2—1) şi (IV, 2—2) devin:

$$Q = E_2 - E_1 + \int_{V_1}^{V_2} P\,dV \qquad \text{(IV, 2—3)}$$

$$Q = H_2 - H_1 - \int_{P_1}^{P_2} V\,dP \qquad \text{(IV, 2—4)}$$

unde V_1 şi V_2, P_1 şi P_2 sînt volumele şi presiunile iniţiale şi finale ale sistemului. Eucaţiile (IV, 2—3) şi (IV, 2—4) sînt expresii integrale ale principiului întîi al termodinamicii.

Înlocuind diferențialele dE și dH din (IV, 2—1) și (IV, 2—2) prin expresiile lor din (III, 3—1) și (III, 3—2) pentru un singur component sau amestecuri de compoziție invariabilă ($dn_i = 0$), rezultă :

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] dV \qquad \text{(IV, 2—5)}$$

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP \qquad \text{(IV, 2—6)}$$

Dacă în sistem au loc reacții chimice, urmează să se adauge, așa cum rezultă din ecuațiile (III, 3—9) și (III, 3—11), cantitățile $\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{V,T} d\lambda$ și $\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda$, cînd se obțin ecuațiile :

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \qquad \text{(IV, 2—7)}$$

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad \text{(IV, 2—8)}$$

Ecuațiile (IV, 2—5) — (IV, 2—8) sînt echivalente cu (IV, 2—1) și (IV 2—2).

Alte formulări ale principiului întîi se obțin particularizînd condițiile în care pot avea loc schimburile de căldură și lucru între sisteme și mediul exterior. Astfel, în transformările izoterme, $dT = 0$ și pentru un component unic rezultă :

$$dQ = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] dV \qquad \text{(IV, 2—9)}$$

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP \qquad \text{(IV, 2—10)}$$

iar în caz că au loc reacții chimice :

$$dQ = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \qquad \text{(IV, 2—11)}$$

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad \text{(IV, 2—12)}$$

Pentru transformări izobare, $dP = 0$ și din (IV, 2—4) se obține expresia :

$$Q = H_2 - H_1 \qquad \text{(IV, 2—13)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Căldura absorbită măsoară variația de entalpie. Într-o transformare izocoră, $dV = 0$ și din (IV, 2—3) rezultă :

$$Q = E_2 - E_1 \qquad \text{(IV, 2—14)}$$

Căldura primită de sistem este o măsură a variației energiei sale interne.

Într-o transformare adiabatică, $Q = 0$ și din (IV, 2—3) se obține :

$$\int_{V_1}^{V_2} P\,dV = -(E_2 - E_1) \qquad \text{(IV, 2—15)}$$

Lucrul mecanic furnizat de sistem provine din diminuarea echivalentă a energiei sale interne.

În transformările ciclice $E_2 - E_1 = 0$, cînd din (IV, 2—5) rezultă :

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV \qquad \text{(IV, 2—16)}$$

Căldura absorbită de sistem este integral transformată în lucru mecanic.

Formularea principiului întîi prin (IV, 2—1), în care lucrul elementar dL a fost redus la lucrul elementar de dilatare, este valabilă pentru sisteme *simple*. În cazuri mai complicate în care există regiuni anizotrope, regiuni polarizate și straturi interfaciale, lucrul elementar dL urmează să fie înlocuit prin expresia generală [1] :

$$dL = \sum_i \nu_i l_i \qquad \text{(IV, 2—17)}$$

în care ν_i sînt *coeficienți de lucru* iar l_i, *coordonate de lucru*. Într-o regiune anizotropă spre exemplu, ν_i reprezintă cele șase tensiuni $T_1, T_2, \ldots, T_6$ iar l, produsele dintre deformările $e_1, e_2, \ldots, e_6$ și volumul stării de referință V_0. Într-o regiune simplă însă, ν_i este presiunea și l, volumul regiunii [2] ; dL din expresia (IV, 2—17) se reduce în acest caz la o sumă de lucruri elementare de dilatare $P_i\,dV_i$.

În urma introducerii variabilelor ν_i, l, entalpia unei faze anizotrope, polarizate, devine :

$$H = E + \sum \nu_i l_i \qquad \text{(IV, 2—18)}$$

iar variația elementară de entalpie :

$$dH = dE + \sum (l_i\,d\nu_i + \nu_i\,dl_i) \qquad \text{(IV, 2—19)}$$

Pentru o regiune anizotropă nepolarizată, (IV, 2—18) ia forma :

$$H = E + V_0 \sum_{i=1}^{6} T_i e_i \qquad \text{(IV, 2—20)}$$

unde V_0, T_i și e_i reprezintă volumul de referință, componentele tensiunii și ale deformării elastice. Pentru o regiune simplă (izotropă și nepolarizată), $\nu_i = P$, $l_i = V$ și regăsim expresia entalpiei din (III, 3—4).

În termodinamica relativistă [3] diferitelor mărimi termodinamice care figurează în formulările principiului întîi li se atribuie următoarele expresii :

Volumul V :

$$V = \frac{V_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

---

[1] H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, „Physical Chemistry I. Thermodinamics", New York, London, 1971, capitolul I, întocmit de R. Haase, p. 21.

[2] Un tablou de coeficienți ν_i și coordonate conjugate l pentru cîteva cazuri este dat în : H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, op. cit., I., cap. I, p. 15.

[3] H. Arzelies, op. cit., I, p. 7—27.

în care $\beta^2 = \frac{v^2}{c^2}$, v fiind viteza mobilului iar c, viteza luminii. V_0 este volumul în sistemul propriu de referință iar V, volumul în alt sistem în care corpul se deplasează cu viteza $v = \beta c$.

Presiunea este un invariant relativist : $P = P_0$.

Lucrul elementar dL este dat de relația :

$$dL = \frac{dL_0}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{P_0\, dV_0}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{P\, dV}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

Tot astfel, la trecerea de la un sistem propriu de referință la un sistem galilean oarecare :

$$E = \frac{E_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

Pentru căldură este valabilă o transformare similară :

$$dQ = \frac{dQ_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

Temperatura cinetică ϑ se transformă ca și căldura și energia internă :

$$\vartheta = \frac{\vartheta_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

Entalpia se transformă după o lege similară :

$$H = \frac{H_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

Raportul $\beta^2 = \frac{v^2}{c^2}$ avînd valori extrem de mici, influența relativității în transformările termodinamice curente este redusă.

3. CAPACITĂȚI CALORIFICE ALE SISTEMELOR CU UN SINGUR COMPONENT

Studiul capacităților calorifice constituie una din primele aplicații ale principiului întîi al termodinamicii. Capacitatea calorifică C a unui sistem este definită prin relația :

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

și este măsurată prin cantitatea de căldură necesară sistemului pentru a-și ridica temperatura cu un grad. Dacă sistemul conține un mol de substanță, C reprezintă capacitatea sa calorifică molară. Este mărimea pe care o vom avea exclusiv în vedere în cele ce urmează.

Din infinitatea de moduri în care poate fi încălzit un sistem, sînt de reținut două : încălzirea la volum constant și la presiune constantă. Să considerăm, mai întîi, un sistem format dintr-un singur component. Atunci, în primul caz, $dV = 0$ și din ecuația (IV, 2—5) rezultă :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(IV, 3—1)}$$

C_V fiind *capacitatea calorifică molară la volum constant.* Tot astfel, la presiune constantă $dP = 0$ şi din ecuaţia (IV, 2—6) se obţine :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(IV, 3—2)}$$

C_P este *capacitatea calorifică molară la presiune constantă.* Pentru gaze şi solide, teoria molecular-statistică a capacităţilor calorifice C_P şi C_V a fost schiţată anterior[1]. Urmează acum să aducem numai unele completări.

Nu totdeauna sînt disponibile datele atomice şi moleculare necesare pentru utilizarea cu succes a ecuaţiilor teoretice ale capacităţilor calorifice. Variaţia acestora cu temperatura este însă cerută pentru efectuarea unor numeroase calcule termodinamice şi îndeosebi de echilibru chimic. Pentru satisfacerea acestei cerinţe s-au elaborat mai multe ecuaţii empirice care redau capacitatăţile calorifice, de preferinţă la presiune constantă, în funcţie de temperatură.

La gaze, se utilizează în acest scop forme polinomiale, care constau obişnuit din 3 termeni :

$$C_P = a + bT + cT^2 \qquad \text{(IV, 3—3)}$$

unde a, b, c sînt constante. În tabloul IV—1 sînt date valorile acestor constante pentru cîteva gaze[2], valabile pentru temperaturi cuprinse între

TABLOUL IV—1

Valorile constantelor a, b, c pentru cîteva gaze. C_P *în* cal · mol^{-1} · grd^{-1}

Gazul	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	Abaterile, %
H_2	6,88	0,066	0,279	<1
N_2, HBr	6,30	1,819	−0,345	2, 3
O_2	6,26	2,746	−0,770	1
CO, HI	6,25	2,091	−0,459	<2
NO	6,21	2,436	−0,612	<2
HCl	0,64	0,959	−0,057	2
H_2S	6,48	5,558	−1,204	<2
H_2O	6,89	3,283	−0,343	2
SO_2	8,12	6,825	−2,103	—
HCN	7,01	6,600	−1,642	<3
CO_2	6,85	8,533	−2,475	3
CS_2	9,76	6,102	−1,894	—
NH_3	5,92	8,963	−1,764	<1
CH_4	3,38	17,905	−4,188	2

300 şi 2 000 K. Au fost propuse şi alte ecuaţii de forma (IV, 3—3) în care constantele a, b, c au însă alte valori[3]. Se utilizează de asemenea şi alte

[1] Vol. II, 1, p. 249—269, 531—549.

[2] I. PRIGOGINE, R. DEFAY, „Chemical Termodynamics", London, New York, Toronto, p. 28, unde sînt date şi indicaţii bibliografice.

[3] R. J. PARTINGTON, „An Advanced Treatise on Physical Chemistry," I, London, New York, Toronto, 1949, p. 808—809.
G. KORTÜM, „Einführung in die chemische Thermodynamik", Göttingen 1949, p. 55.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ecuații empirice pentru capacitățile calorifice, diferite de forma (IV, 3—3)[1].

Dintre ecuațiile empirice propuse pentru capacitățile calorifice ale solidelor[2], menționăm ecuația:

$$C_P = C_P^0 + \beta T - \gamma T^{-2} \qquad \text{(IV, 3—4)}$$

propusă de Meyer și Kelley[3], pentru temperaturi joase (sub 300C). Ecuația:

$$\widetilde{C}_P = 5{,}17 + 1{,}05 \cdot 10^{-3}\ T_m \qquad \text{(IV, 3—5)}$$

a fost stabilită de Brodski[4], în care $\widetilde{C}_P$ este capacitatea calorifică medie, în intervalul de temperatură de la 0 K la temperatura de topire T_mK. Ecuația:

$$C_P = 5{,}5 + aT \qquad \text{(IV, 3—6)}$$

în care a este o constantă, aproximativ egală cu $2 \cdot 10^{-3}$, a fost propusă de Magnus și Lindemann[5] pentru metale.

Ecuația empirică:

$$C_V = 3R + \frac{1}{2} R\, e^x x^2 (e^x - 1)^2 \qquad \text{(IV, 3—7)}$$

a fost propusă de Ghosh[6] pentru capacitatea calorifică C_V a lichidelor moleculare; $x = \dfrac{h\nu}{kT}$, unde ν reprezintă frecvența de vibrație, calculată cu ajutorul formulei lui Lindemann[7].

Teoria capacității calorifice a lichidelor moleculare este mai puțin dezvoltată decît a gazelor și solidelor. Unele rezultate teoretice se pot obține pentru aceste lichide cu ajutorul ecuației lui Lennard-Jones[8]. Se pleacă în acest scop de la funcția de partiție a unui lichid, care poate fi scrisă sub forma:

$$Z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} v_f\, J\, e^{-\frac{u}{kT}} \qquad \text{(IV, 3—8)}$$

unde v_f reprezintă volumul liber pro mol de lichid iar u, energia potențială de interacție moleculară, presupusă independentă de temperatură; J este

---

[1] Pentru o prezentare amănunțită a ecuațiilor empirice ale capacităților calorifice: STERNBERG, F. DANEȘ: „Termodinamica chimică aplicată", București, 1978, p. 110—117.
[2] J. R. PARTINGTON, op. cit., III, p. 323. Pentru solide: p. 134—138.
[3] J. R. MEYER, K. N. KELLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3243 (1932).
[4] A. I. BRODSKI, Compt rend., **179**, 498 (1924).
[5] A. MAGNUS, F. A. LINDEMAN, *Z. Elektrochem.*, **10**, 269 (1910).
[6] J. C. GHOSH, *J. Ind. Chem. Soc.*, **1**, 123 (1924).
[7] F. A. LINDEMANN, *Phys. Ztschr.*, **11**, 609 (1910).
[8] Vol. II, 1, p. 547.

o funcţie de partiţie internă. Formînd expresia energiei E, se obţine:

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} RT + RT^2 \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial T}\right)_V + u \quad \text{(IV, 3—9)}$$

Pentru capacitatea calorifică la volum constant rezultă atunci:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = R\left[\frac{3}{2} + 2T\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial T}\right)_V + T^2\left(\frac{\partial^2 \ln v_f}{\partial T^2}\right)_V\right] \quad \text{(IV, 3—10)}$$

Volumul liber v_f se poate înlocui prin expresia:

$$v_f = 2\pi a^3 \int_0^{1/4} y^{1/2} e^{\frac{\psi(r)-\psi(0)}{kT}} dy = 2\pi a^3 g$$

din teoria stării lichide după Lennard-Jones şi Devonshire[1], în care $a = \sqrt{2}\frac{V}{N}$, $y^{1/2} = \frac{r}{a}$, iar $\psi(r) - \psi(0)$ reprezintă energia de deplasare a unei particule din poziţia de echilibru la distanţa r. În urma înlocuirii rezultă:

$$C_V = R\left[\frac{3}{2} + 2T\left(\frac{\partial \ln g}{\partial T}\right)_V + T^2\left(\frac{\partial^2 \ln g}{\partial T^2}\right)_V\right] \quad \text{(IV, 3—11)}$$

Capacitatea calorifică C_V a argonului lichid, calculată cu ajutorul acestei ecuaţii, concordă satisfăcător cu datele experimentale pentru condiţiile critice. Valoarea calculată este însă mai puţin sensibilă la variaţiile de volum şi temperatură decît ar fi necesar.

Cu mult mai simplu se prezintă teoria capacităţii calorifice a lichidelor ionice, cum sînt halogenurile alcaline topite. Admiţînd pentru structura lor modelul celular[2], ele pot fi asimilate cu un sistem de $6N$ oscilatori armonici, cîte $3N$ oscilatori pentru fiecare specie ionică. La temperaturile ridicate la care se formează aceste lichide, principiul echipartiţiei energiei este pe deplin valabil şi energia E pro mol de lichid devine:

$$E = 12\, N \frac{kT}{2} = 12 \frac{RT}{2} = 6RT$$

Pentru capacitatea calorifică C_V se obţine astfel:

$$C_V = 6R \sim 12 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1} \quad \text{(IV, 3—12)}$$

Această valoare concordă satisfăcător cu datele experimentale care, pentru halogenurile alcaline de Na, K, Rb şi Cs lichide[3], oscilează între 11,72 şi

---

[1] Vol. II, 1, p. 767.
[2] Vol. II, 1, p. 764.
[3] I. G. Murgulescu, Cr. Telea, *Rev. Roumaine Chim.*, 22, 683 (1977).

12,99 cal · mol^{-1} · grd^{-1}. Rezultate încă mai apropiate de cele experimentale[1] se obțin aducînd cifrei din (IV, 3—12) corecții datorate formării de goluri și polarizării ionilor. Corecțiile nu depășesc însă 0,5 cal · mol^{-1} · grd^{-1}, cînd erorile experimentale ajung la 1—2%. Într-un interval de temperatură de cel puțin 100° deasupra punctului de topire, capacitatea calorifică a halogenurilor alcaline lichide practic nu variază cu temperatura.

4. CAPACITĂȚI CALORIFICE ALE SOLUȚIILOR

Capacitatea calorifică a unui amestec sau soluție depinde atît de temperatură și presiune cît și de compoziție, caracterizată prin numărul de moli $n_1, n_2, \ldots$ din componentele constituente. Considerînd numai capacitatea calorifică C_P, se poate scrie:

$$C_P = C_P\,(P, T, n_1, n_2, \ldots)$$

Variația sa elementară $\mathrm{d}C_P$ este dată de expresia:

$$\mathrm{d}C_P = \left(\frac{\partial C_P}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2\ldots} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2\ldots} \mathrm{d}P +$$

$$+ \left(\frac{\partial C_P}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2\ldots} \mathrm{d}n_1 + \left(\frac{\partial C_P}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1,n_3\ldots} \mathrm{d}n_2 + \ldots \qquad \text{(IV, 4—1)}$$

Mărimile $\bar{C}_{P_i} = \left(\frac{\partial C_P}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1\ldots}$ astfel definite se numesc capacități calorifice parțiale sau călduri parțiale. La presiune și temperatură constantă, din (IV, 4—1) rezultă:

$$\mathrm{d}C_P = \bar{C}_{P_1}\mathrm{d}n_1 + \bar{C}_{P_2}\mathrm{d}n_2 + \ldots = \sum \bar{C}_{P_i}\mathrm{d}n_i \qquad \text{(IV, 4—2)}$$

Integrînd, la compoziția invariabilă a amestecului, se obține:

$$C_P = n_1\bar{C}_{P_1} + n_2\bar{C}_{P_2} + \ldots = \sum n_i\bar{C}_{P_i} \qquad \text{(IV, 4—3)}$$

Împărțind ambii membri prin $n_1 + n_2 + \ldots = \sum n_i$, rezultă:

$$C_P = x_1\bar{C}_{P_1} + x_2\bar{C}_{P_2} + \ldots = \sum x_i\bar{C}_{P_i} \qquad \text{(IV, 4—4)}$$

unde C_P reprezintă capacitatea calorifică *molară*, sau căldura molară a amestecului, iar $x_1, x_2, \ldots$ fracțiile molare ale constituenților săi. Pentru soluții sau amestecuri binare, ecuația (IV, 4—4) devine:

$$C_P = x_1\bar{C}_{P_1} + x_2\bar{C}_{P_2} \qquad \text{(IV, 4—5)}$$

---

[1] Capacitățile calorifice C_V au fost deduse din capacitățile calorifice experimentale C_P, cu ajutorul formulei: $C_P = C_V + \frac{\alpha^2 V}{\beta_T} T$, asupra căreia vom reveni.

La amestecurile de lichide organice și soluțiile apoase de neelectroliți, capacitățile calorifice molare parțiale ale componentelor nu diferă simțitor de capacitățile calorifice molare ale componentelor pure și posedă totdeauna valori pozitive. În soluțiile apoase de electroliți însă, din cauza puternicelor interacții ionice, mai ales ale electrolitului dizolvat, ele variază mult cu concentrația soluției, putînd lua și valori negative. Fenomenul este ilustrat prin datele din tabloul IV—2, care se referă

TABLOUL IV—2

Capacitățile calorifice ale soluțiilor apoase de NaCl, $T = 25°C$

m	Căldură specifică, $cal \cdot g^{-1} \cdot grd^{-1}$	$\bar{C}_{P_{H_2O}}$, $cal \cdot mol^{-1} \cdot grd^{-1}$	$\bar{C}_{P_{NaCl}}$, $cal \cdot mol^{-1} \cdot grd^{-1}$	C_P, $cal \cdot grd^{-1}$
0,00	0,9979	17,9776	—23,30	997,9
0,01	0,9971	17,9774	—21,40	997,6
0,02	0,9963	17,9772	—20,60	997,4
0,05	0,9940	17,9763	—18,90	996,9
0,10	0,9902	17,9736	—17,00	996,0
0,20	0,9829	17,966	—14,20	994,5
0,50	0,9699	17,933	— 8,65	991,1
0,75	0,9478	17,848	— 5,25	986,8
1,00	0,9338	17,848	— 2,30	988,5
1,25	0,9209	17,796	0,25	988,1
1,50	0,9088	17,708	2,60	988,5
2,00	0,8872	17,603	6,90	990,1
2,50	0,8684	17,451	10,65	995,3

la soluțiile apoase de NaCl, cu un conținut de m moli sare la 1000 g apă (55,51 moli H_2O). În ultima coloană este dată întreaga capacitate calorifică C_P a soluției calculată cu ajutorul ecuației (IV, 4—3):

$$C_P = 55{,}51\, \bar{C}_{P_{H_2O}} + m\bar{C}_{P_{NaCl}}$$

Pe cînd capacitatea calorifică molară parțială a apei scade foarte încet cu concentrația m, capacitatea calorifică molară parțială a clorurii de sodiu prezintă variații mai mari, între —23,30 și +10,65 $cal \cdot mol^{-1} \cdot grd^{-1}$.

Pentru soluțiile binare se utilizează de asemenea mărimea ${}^{\Phi}C_P$ numită capacitatea calorifică molară *aparentă* a substanței dizolvate, definită prin relația:

$${}^{\Phi}C_{P_2} = \frac{C_P - n_1 C_{P_1}}{n_2} \qquad \text{(IV, 4—6)}$$

în care C_P este capacitatea calorifică totală a soluției formată din n_1 moli solvent de capacitate calorifică molară C_{P_1} și n_2 moli substanță dizolvată. Între $\bar{C}_{P_2}$ și ${}^{\Phi}C_{P_2}$ există relația:

$$\bar{C}_{P_2} = {}^{\Phi}C_{P_2} + n_2 \left(\frac{\partial {}^{\Phi}C_{P_2}}{\partial n_2} \right)_{n_1} \qquad \text{(IV, 4—7)}$$

La diluție infinită $n_2 = 0$ și din ecuația precedentă rezultă:

$$\bar{C}^0_{P_2} = {}^{\Phi}C^0_{P_2} \qquad \text{(IV, 4 —8)}$$

Cele două mărimi $\bar{C}_{P_2}$ și ${}^{\Phi}C_{P_2}$ sînt egale, la diluție infinită. Introducînd în (IV, 4 —7) conținutul molar m, $m^{1/2}$ sau concentrația volumetrică c_2, se obțin expresiile echivalente:

$$\bar{C}_{P_2} = {}^{\Phi}C_{P_2} + m\frac{\partial {}^{\Phi}C_{P_2}}{\partial m}, \quad \bar{C}_{P_2} = {}^{\Phi}C_{P_2} + \frac{1}{2}m^{1/2}\frac{\partial {}^{\Phi}C_{P_2}}{\partial (m^{1/2})},$$

$$\bar{C}_{P_2} = {}^{\Phi}C_{P_2} + c_2\frac{\partial {}^{\Phi}C_{P_2}}{\partial c_2} \qquad \text{(IV, 4 —9)}$$

De asemenea din (IV, 4 —3) și (IV, 4 —6) rezultă succesiv:

$$C_P - C^0_P = C_P - (n_1\bar{C}^0_{P_1} + n_2\bar{C}^0_{P_2}) = C_P - (n_1 C_{P_1} + n_2\bar{C}^0_{P_2}) = n_2({}^{\Phi}C_{P_2} - {}^{\Phi}C^0_{P_2})$$

(IV, 4 —10)

Experiența arată că pentru soluțiile de electroliți, la molaritate sub 0,2, atît $\bar{C}_{P_2}$ cît și ${}^{\Phi}C_{P_2}$ devin funcții lineare de $m^{1/2}$, de formă:

$${}^{\Phi}C_{P_2} = {}^{\Phi}C^0_{P_2} + Am^{1/2} \qquad \text{(IV, 4 —11)}$$

$$\bar{C}_{P_2} = {}^{\Phi}C_{P_2} + n_2\frac{\partial {}^{\Phi}C_{P_2}}{\partial n_2} = {}^{\Phi}C^0_{P_2} + Am^{1/2} + n_2 A\frac{\partial m^{1/2}}{\partial n_2} = {}^{\Phi}C^0_{P_2} + Am^{1/2} + \frac{A}{2}m^{1/2} =$$

$$= {}^{\Phi}C^0_{P_2} + \frac{3}{2}Am^{1/2} \qquad \text{(IV, 4 —12)}$$

Dreptele corespunzătoare ecuațiilor (IV, 4 —11) și (IV, 4 —12) diferă numai prin pante. Această comportare reiese clar din figura IV —1, în care, pentru cîțiva electroliți, capacitățile $\bar{C}_{P_2}$ sînt reprezentate prin drepte pline iar capacitățile ${}^{\Phi}C_{P_2}$ prin drepte punctate. Pentru concentrații mici, semnificarea fizică a constantei A poate fi dedusă[1] din teoria lui Debye-Hückel privind soluțiile apoase de electroliți. Este o mărime complicată care, în afară de constanta dielectrică ε și temperatura T, conține derivatele $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$ $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2}$.

[1] V. K. La Mer, I. A. Cowperthwarte, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1004 (1933).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

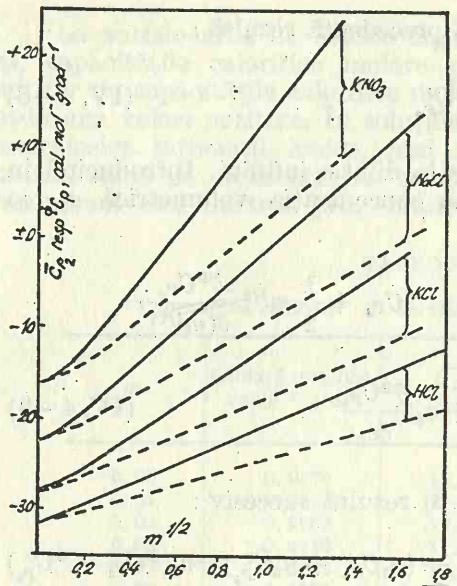


Fig. IV—1. — Capacităţile calorifice $\bar{C}_{P_2}$ şi ${}^{\Phi}C_{P_2}$ în funcţie de $m^{1/2}$.

TABLOUL IV—3

${}^{\Phi}C^0_{P_2}$ *în* cal · mol^{-1} · grd^{-1} *pentru cîteva săruri.* $T = 25°C$

	F	Cl	Br	I
Li	—	—18	—19	—20
Na	—	—23	—24	—25
K	—25	—28	—29	—30
Rb	—	—	(—40)	—
Cs	—	—	(—50)	—
Ca	—	—69	—	—
Ba	—	—71	—	—
Mg	—	—	(—60)	—

Capacităţile calorifice molare aparente ale electroliţilor din soluţiile lor apoase sînt în general negative. În tabloul IV — 3 sînt date cîteva valori ${}^{\Phi}C^0_P$ pentru o diluţie infinită, obţinute[1] prin extrapolare din (IV, 4 —11) ($m = 0$).

Capacităţile calorifice molare aparente ${}^{\Phi}C_{P_2}$ variază cu temperatura. În figura IV — 2 este reprezentată, pentru exemplificare, variaţia capaci-

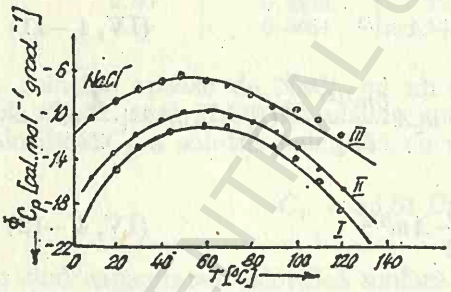


Fig. IV — 2. — Variaţia capacităţii calorifice ${}^{\Phi}C_{P_2}$ a soluţiilor apoase de NaCl cu molalitatea şi temperatura.

tăţii ${}^{\Phi}C_{P_2}$ a clorurii de sodiu cu temperatura pentru cîteva concentraţii. Capacitatea calorifică molară ${}^{\Phi}C_{P_2}$ creşte cu temperatura, atinge o valoare maximă, după care începe să scadă. Această comportare a fost explicată de Eucken, Eigen şi Wicke[2] prin hidratarea ionilor în care se disociază electrolitul. Tot în cadrul acestei teorii, capacitatea calorifică ${}^{\Phi}C^0_{P_2}$ a putut fi scindată, pentru o diluţie infinită, în două componente ionice, una ${}^{\Phi}C^0_{P_2A}$ pentru anion, alta ${}^{\Phi}C^0_{P_2C}$ pentru cation : tabloul IV —4. Capacităţile calori-

TABLOUL IV—4

Capacităţile calorifice molare aparente ale cîtorva ioni, la diluţie infinită. $T = 25°C$

I^-	Br^-	Cl^-	Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+	Li^+	Ba^{++}	Ca^{++}	Mg^{++}
—46	—45	—44	—5	+5	+16	+21	+25	+17	+19	+32

[1] A. Eucken, *Z. Elektrochem. angew. u. phys. Chem.*, **51**, 6 (1948).
[2] M. Eigen, E. Wicke, *Z. Elektrochem. u. angew. phys. Chem.*, **55**, 354 (1951).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fice molare ${}^{\Phi}C^0_{P_2}$, din tabloul IV — 3, pot fi astfel obținute însumînd capacitățile calorifice ionice, date în ultimul tablou. Spre exemplu, pentru $BaCl_2$ se obține: $-44 \cdot 2 + 17 = 71$ cal · mol^{-1} · grd^{-1}.

O comportare asemănătoare prezintă și capacitățile calorifice molare parțiale $\bar{C}_{P_2}$. În figura IV—3 sînt date valorile acestora $\bar{C}^0_{P_2}$, la diluție infinită pentru soluțiile apoase de HCl [1]. Ca și la mărimile aparente corespunzătoare, valorile capacităților calorifice $\bar{C}^0_{P_2}$ trec printr-un maxim. Sînt și cazuri mai rare însă, cînd $\bar{C}^0_{P_2}$ variază monoton cu temperatura: fig. IV—4. Așa se comportă $\bar{C}^0_{P_2}$ a iodurii de cesiu din soluțiile sale apoase [2].

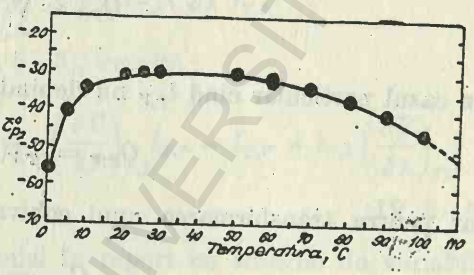


Fig. IV—3. — Variația capacității calorifice $\bar{C}^0_{P_2}$ a soluțiilor apoase de HCl cu temperatura.

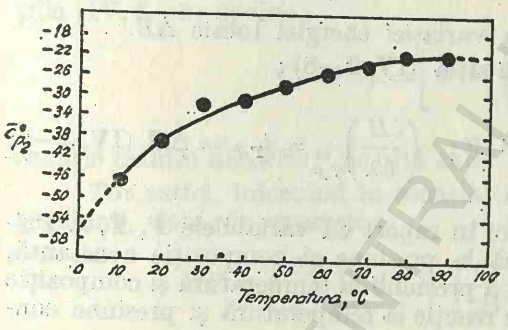


Fig. IV — 4. — Variația capacității calorifice $\bar{C}^0_{P_2}$ a soluțiilor apoase de CsI cu temperatura.

5. COEFICIENȚII TERMICI ÎN RAPORT CU VARIABILELE V, T, λ ȘI P, T, λ

În studiul capacităților calorifice am utilizat numai ecuațiile (IV, 2—5) și (IV, 2—6) care se referă la sisteme unicomponente. Să considerăm acum și ecuațiile (IV, 2—7) și (IV, 2—8). Din prima rezultă imediat:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = C_{V,\lambda}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = l_{T,\lambda} - P, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = l_{T,V} = \Delta E \quad \text{(IV, 5—1)}$$

[1] J. C. Ahluwalia, J. W. Cobble, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5381 (1964).
[2] R. E. Mitchell, J. W. Cobble, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5403 (1964).

BCUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mărimile $C_{V,\lambda}$, $l_{T,\lambda}$ şi $l_{T,V} = \Delta E$ sînt numite *coeficienţi termici* în raport cu variabilele V, T şi λ. Dintre acestea $C_{V,\lambda}$ reprezintă capacitatea calorifică a sistemului la volum şi compoziţie constante. Cantitatea $l_{T,\lambda}$ poate fi numită *căldură latentă* a variaţiei de volum, la compoziţie constantă a sistemului. Mărimea $l_{T,V}$ este căldura pusă în joc într-un avans stoechiometric de reacţie, la volum şi temperatură constante. Ea este pozitivă dacă reacţia are loc cu absorbţie de căldură (reacţie endotermă) şi negativă cînd reacţia se petrece cu degajare de căldură (reacţie exotermă). Pentru o transformare finită în care λ variază de la λ_1 la λ_2, căldura de reacţie la T şi V constante devine:

$$Q_{T,V} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} l_{T,V}\, \mathrm{d}\lambda \qquad (\mathrm{IV}, 5-2)$$

În cazul particular cînd $l_{T,V}$ nu depinde de λ, rezultă:

$$Q_{T,V} = l_{T,V}(\lambda_2 - \lambda_1) \qquad (\mathrm{IV}, 5-3)$$

iar pentru transformarea unui echivalent, $\lambda_2 - \lambda_1 = 1$; deci:

$$Q_{T,V} = l_{T,V} \qquad (\mathrm{IV}, 5-4)$$

Căldura absorbită este o măsură a variaţiei energiei totale ΔE.

În acelaşi fel, rezultă din ecuaţia (IV, 2 —8):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = C_{P,\lambda}; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = l'_{T,\lambda} + V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = l_{T,P} = \Delta H \qquad (\mathrm{IV}, 5-5)$$

$C_{P,\lambda}$, $l'_{T,\lambda}$, $l_{T,P}$ sînt coeficienţii termici în raport cu variabilele P, T, λ. Primul $C_{P,\lambda}$ este capacitatea calorifică la presiune şi compoziţie constantă, $l'_{T,\lambda}$ este căldura latentă de variaţie a presiunii la temperatură şi compoziţie constantă iar $l_{T,P} = \Delta H$, căldura de reacţie la temperatură şi presiune constantă.

Înlocuind în (III, 3 —11) variaţia elementară de volum $\mathrm{d}V$ din (I, 5 —6), se obţine:

$$\mathrm{d}E = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda}\right]\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda}\mathrm{d}P +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P}\right]\mathrm{d}\lambda \qquad (\mathrm{IV}, 5-6)$$

Exprimînd variaţia elementară $\mathrm{d}E$ cu ajutorul variabilelor P, T şi λ, se poate scrie:

$$\mathrm{d}E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,\lambda}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T,\lambda}\mathrm{d}P + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,P}\mathrm{d}\lambda \qquad (\mathrm{IV}, 5-7)$$

Din compararea acestor din urmă două ecuații, rezultă:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} \qquad \text{(IV, 5 —8)}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}\left(\frac{\partial P}{\partial \lambda}\right)_{T,P}$$

Ținînd seama de (IV, 5 —1) și (IV, 5 —5), rezultă:

$$C_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda},\quad l'_{T,\lambda} = l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda}\quad l_{T,P} = l_{T,V} + l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} \qquad \text{(IV, 5 —9)}$$

Sînt relațiile dintre coeficienții termici în raport cu seturile de variabile V, T, λ și P, T, λ. Pentru un sistem monocomponent, prima din ecuațiile (IV, 5 —9) devine:

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(IV, 5 —10)}$$

ecuație dedusă anterior [1] pe altă cale.

Tot astfel, înlocuind în ecuația (III, 3 —9) variația elementară $\mathrm{d}P$ a presiunii, dată de expresia:

$$\mathrm{d}P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{P,\lambda}\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda}\right)_{T,V}\mathrm{d}\lambda \qquad \text{(IV, 5 —11)}$$

rezultă:

$$\mathrm{d}H = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda}\right]\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\lambda}\mathrm{d}V +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda}\left(\frac{\partial P}{\partial \lambda}\right)_{T,V}\right]\mathrm{d}\lambda \qquad \text{(IV, 5 —12)}$$

Exprimînd variația elementară $\mathrm{d}H$ cu ajutorul variabilelor V, T, λ se obține

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,\lambda}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,\lambda}\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,V}\mathrm{d}\lambda \qquad \text{(IV, 5 —13)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 252, ecuația (VIII, 1—14).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din compararea celor două din urmă ecuații, se obține pentru coeficientul variației dT:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,\lambda}$$

Cum însă:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda}$$

expresia precedentă devine:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda}\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda}$$

sau:

$$C_{P,\lambda} - C_{V,\lambda} = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda}\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{T,\lambda} \qquad \text{(IV, 5—14)}$$

Pentru un sistem monocomponent, în care nu au loc reacții chimice, ecuația devine

$$C_P - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Anterior[1], acest rezultat a fost dedus pe altă cale.

Pentru exemplificare să considerăm o reacție dintr-un amestec de gaze perfecte. În acest caz $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = 0$ și ecuația:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = l_{T,\lambda} - P$$

din (IV, 5—1) devine:

$$l_{T,\lambda} = P \qquad \text{(IV, 5—15)}$$

Pe de altă parte, se poate scrie pentru sistemul considerat:

$$PV = nRT, \quad \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{nR}{P}, \quad \frac{\partial V}{\partial \lambda} = \frac{RT}{P}\frac{\partial n}{\partial \lambda} = \frac{RT}{P}\sum \nu_i$$

în care n reprezintă numărul de moli iar $\sum \nu_i$ suma coeficienților stoechiometrici. Din prima ecuație din (IV, 5—10) se obține relația:

$$C_{P,\lambda} - C_{V,\lambda} = nR$$

[1] Vol. II, 1, p. 252, ecuația (VIII, 1—16).

Este formula lui Meyer, care pentru $n=1$ se reduce la o expresie cunoscută [1]. Totodată din (IV, 5—10) și (IV, 5—15) rezultă:

$$l_{T,P} - l_{T,V} = P\frac{\partial V}{\partial \lambda} = RT\sum \nu_i \qquad \text{(IV, 5—16)}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = RT\sum \nu_i$$

Pentru o reacție care decurge fără variația numărului de molecule, cum este:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

$\sum \nu_i = 0$ și $\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V}$. La o reacție însă de forma:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

$\sum \nu_i = -2$ și în consecință $\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} - 2RT.$

[1] Vol. II, 1, p. 252, ec. (VIII, 1—17).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul V

CĂLDURI DE AMESTECARE ŞI DE DIZOLVARE. CĂLDURI DE REACŢIE

Esenţialul privind căldurile de amestecare a fost prezentat anterior[1] unde s-a schiţat şi teoria lor moleculară. Aici urmează să se aducă doar unele completări. Ceva mai pe larg vor fi considerate fenomenele de dizolvare a solidelor în lichide şi de diluare.

1. CĂLDURA DE AMESTECARE ŞI ENTALPII MOLARE PARŢIALE RELATIVE

Căldura de amestecare a două lichide este dată de relaţia[2]:

$$\Delta H_m = n_1(\bar{H}_1 - H_1) + n_2(\bar{H}_2 - H_2) = H^E \qquad (V,1-1)$$

în care H_1 şi H_2 sînt entalpiile molare ale componentelor amestecului. Prin H^E s-a notat entalpia de exces. Pentru simplificarea formulărilor Lewis a introdus *entalpiile* molare parţiale *relative*. Metoda se dovedeşte deosebit de utilă pentru soluţiile de solide în lichide. Dacă primul component este solvent, atunci $\bar{L}_1$ din expresia:

$$\bar{L}_1 = \bar{H}_1 - \bar{H}_1^0 \qquad (V,1-2)$$

reprezintă entalpia molară parţială relativă a solventului; $\bar{H}_1^0$ este entalpia molară de referinţă a acestuia. Pentru solvent se alege ca stare de referinţă soluţia foarte diluată în care $\bar{H}_1^0$ nu diferă sensibil de entalpia molară H_1. Relaţia precedentă poate fi scrisă astfel sub forma:

$$\bar{L}_1 = \bar{H}_1 - H_1 \qquad (V,1-3)$$

Pentru substanţa dizolvată Lewis alege ca stare normală starea de diluţie infinită a soluţiei în care entalpia normală a substanţei dizolvate se însemnează cu $\bar{H}_2^0$. Entalpia sa molară parţială relativă $\bar{L}_2$ devine deci:

$$\bar{L}_2 = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^0 \qquad (V,1-4)$$

Pentru starea normală $\bar{L}_1^0 = \bar{H}_1^0 - H_1 = 0$, $\bar{L}_2^0 = \bar{H}_2^0 - \bar{H}_2 = 0$; atît $\bar{L}_1^0$ cît şi $\bar{L}_2^0$ sînt nule.

---

[1] Vol. II, 1, p. 841—847, si 847—866.

[2] Vol. II, 1, p. 845.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Se numește *conținut calorific relativ*, mărimea L definită prin expresia:

$$L = n_1\bar{L}_1 + n_2\bar{L}_2 = n_1(\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0) + n_2(\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0) \qquad (V,1-5)$$

Împărțind cu $n_1 + n_2$, rezultă:

$$L = x_1\bar{L}_1 + x_2\bar{L}_2 \qquad (V,1-6)$$

Din această relație se poate deduce ușor expresia:

$$x_1\,d\bar{L}_1 + x_2\,d\bar{L}_2 = 0 \qquad (V,1-7)$$

sau:

$$d\bar{L}_2 = -\frac{x_1}{x_2}\,d\bar{L}_1$$

Integrînd între starea normală ($\bar{L}_1 = 0$) și o stare pentru care entalpia molară parțială relativă a solventului este $\bar{L}_1$, se obține $\bar{L}_2$:

$$\bar{L}_2 = -\int_0^{\bar{L}_1} \frac{x_1}{x_2}\,d\bar{L}_1 \qquad (V,1-8)$$

Integrala se efectuează obișnuit pe cale grafică, purtînd în abscise mărimea $\bar{L}_1$ iar în ordonate raportul $\frac{x_1}{x_2}$. În figura $V-1$ este dată reprezentarea pentru datele din tabloul V—1. Entalpia molară relativă $\bar{L}_2$

TABLOUL V—1

Entalpiile molare parțiale relative ale componentelor soluțiilor apoase de clorură de sodiu [1]. $T = 25°C$

m	$\frac{x_1}{x_2}$	$\bar{L}_1(H_2O)$, cal·mol^{-1}	$\bar{L}_2(NaCl)$, cal·mol^{-1}
0		0	0
0,278	200	0,2	— 46
0,370	150	0,3	— 73
0,555	100	0,9	—142
0,793	70	2,4	—268
1,110	50	4,0	—363
1,632	34	7,3	—483
2,13	26	11,0	—587
2,78	20	15,0	—709
3,47	16	20,0	—783
4,63	12	21,4	—802
5,55	10	15,6	—741
6,12	9,04	11,5	—702
(sat.)			$L_2(s)$=1019

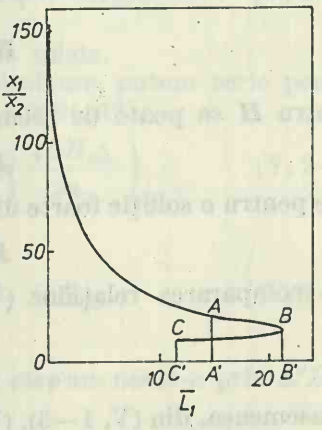


Fig. V—1. — Pentru determinarea mărimii $\bar{L}_2$ prin integrare grafică.

[1] M. Randall, Cl. S. Bisson, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 347 (1920).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

prezintă un maxim în punctul B, pentru care valoarea sa este dată de aria cuprinsă între curbă, ordonata BB' și axa absciselor. Valoarea sa în punctul C se obține scăzînd din aceasta, aria cuprinsă între curba BC, ordonatele BB', CC' și abscisa $B'C'$. Din cauză că pentru $\bar{L}_1 = 0$, raportul $\frac{x_1}{x_2} \to \infty$, prima arie este afectată de oarecare eroare.

Între ΔH_m din (V, 1—1) și L din (V, 1—5) se poate stabili o legătură grație căreia căldura de dizolvare (amestecare) ΔH_m poate fi evaluată din valorile mărimilor $\bar{L}_1$ și $\bar{L}_2$. În aceasta constă dealtfel utilitatea lor. Formînd diferența între (V, 1—1) și (V, 1—5) rezultă:

$$\Delta H_m = \boldsymbol{L} + n_2(\bar{H}_2^0 - H_2(s)) = n_1\bar{L}_1 + n_2\bar{L}_2 + n_2\boldsymbol{L}_2(s) \quad (V,1-9)$$

Entalpia molară H_2 din (V, 1—1) a fost înlocuită prin $H_2(s)$ entalpia molară a clorurii de sodiu solide. Diferența $\bar{H}_2^0 - H_2(s) = \bar{L}_2(s)$, numită căldură primă (standard) de dizolvare se determină ușor măsurînd căldura de amestecare (dizolvare) a unei cantități foarte mici de sare cu o cantitate foarte mare de apă (solvent). Rezultă $L_2(s) = 1\,019$ cal·mol^{-1}. Pentru aplicarea ecuației (V, 1—9) să calculăm căldura integrală de amestecare a unui mol de NaCl cu 1 000 grame H_2O. În acest caz, $n_1 = 55{,}51$, $n_2 = 1{,}00$, $\bar{L}_1 = 3{,}5$, $\bar{L}_2 = -330$; ultimele două valori se obțin prin interpolare. Rezultă astfel:

$$\Delta H_m = 55{,}51 \times 3{,}5 - 1{,}00 \times 330 + 1{,}00 \times 1\,019 = -136 + 1\,019 = 883 \text{ cal}$$

Este căldura absorbită la dizolvarea unui mol de NaCl în 1 000 grame H_2O.

O mărime adesea utilizată în calorimetria soluțiilor este entalpia molară parțială aparentă ${}^{\Phi}H_2$ a substanței dizolvate, definită prin relația:

$$\boldsymbol{H} = n_1\bar{H}_1^0 + n_2{}^{\Phi}H_2 \quad (V,1-10)$$

Pentru $\boldsymbol{H}$ se poate de asemenea scrie relația:

$$\boldsymbol{H} = n_1\bar{H}_1 + n_2\bar{H}_2 \quad (V,1-11)$$

care pentru o soluție foarte diluată devine:

$$\boldsymbol{H} = n_1\bar{H}_1^0 + n_2\bar{H}_2^0 \quad (V,1-12)$$

Din compararea relațiilor (V, 1—10) și (V, 1—12) se obține expresia:

$${}^{\Phi}H_2 = \bar{H}_2^0 \quad (V,1-13)$$

De asemenea, din (V, 1—5), (V, 1—10) și (V, 1—11) rezultă:

$$\boldsymbol{L} = n_1(\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0) + n_2(\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0) = n_2({}^{\Phi}H_2 - {}^{\Phi}H_2^0) \quad (V,1-14)$$

Punînd:

$${}^{\Phi}H_2 - {}^{\Phi}H_2^0 = {}^{\Phi}H_{2L}$$

ecuaţia (V, 1—14) poate fi scrisă sub forma:

$$L = n_1\bar{L}_1 + n_2\bar{L}_2 = n_2{}^{\Phi}H_{2L} \qquad (V, 1—15)$$

Derivînd primul şi ultimul membru din această ecuaţie în raport cu n_2, la temperatură şi presiune constantă şi ştiind că $\frac{\partial L}{\partial n_2} = \bar{L}_2$, rezultă:

$$\bar{L}_2 = {}^{\Phi}H_{2L} + n_2\frac{\partial {}^{\Phi}H_{2L}}{\partial n_2} \qquad (V, 1—16)$$

Este o ecuaţie fundamentală pe care se bazează determinarea calorimetrică a entalpiei molare parţiale relative $\bar{L}_2$ [1].

2. CĂLDURI DE DIZOLVARE ŞI DILUARE

În afară de căldura primă (standard) de dizolvare definită mai înainte, se mai întîlnesc în calorimetria soluţiilor binare alte noţiuni pe care le vom defini în cele ce urmează. Aşa este căldura totală de dizolvare sau căldura de dizolvare de saturaţie. Este cantitatea de căldură care însoţeşte dizolvarea unui mol de substanţă solidă în cantitatea de solvent necesară pentru formarea unei soluţii saturate. Reprezentînd procesul de dizolvare prin ecuaţia:

$$A(s) + n_1H_2O(l) \rightarrow A\cdot n_1H_2O \text{ (soluţie sat.)}$$

căldura integrală de dizolvare la saturaţie $\Delta^i H^{sat.}_{dis.}$ devine:

$$\Delta^i H^{sat.}_{dis.} = n_1(\bar{H}_1^{sat.} - \bar{H}_1^0) + n_2[\bar{H}_2^{sat.} - H_2(s)] \qquad (V, 2—1)$$

unde $H_2(s)$ este entalpia molară a substanţei solide.

Dacă $\Delta^i H_{dis.}$ este căldura integrală de dizolvare, putem scrie pentru o soluţie binară (la temperatură şi presiune constantă):

$$\Delta^i H_{dis.} = n_1\left(\frac{\partial \Delta H_{dil.}}{\partial n_1}\right)_{n_2} + n_2\left(\frac{\partial \Delta H_{dis.}}{\partial n_2}\right)_{n_1} \qquad (V, 2—2)$$

unde, ţinînd seamă de (V, 1—1):

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{dil.}}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \bar{H}_1 - \bar{H}_1^0 = \Delta^d H_{dil.} \qquad (V, 2—3)$$

reprezintă *căldura diferenţială de diluare* [2] pe care am notat-o prin $\Delta^d H_{dil.}$. De asemenea:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{dis.}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \bar{H}_2 - H_2(s) = \Delta^d H_{dis.} \qquad (V, 2—4)$$

---

1) Pentru detalii: H. S. Harned, B. B. Owen, „The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions" New York, 1958, p. 333.

2) Vezi şi vol. II, 1, p. 846.

este *căldura diferențială de dizolvare*, $\Delta^d H_{dis.}$. La diluție infinită se obține :

$$\bar{H}_2^0 - H_2(s) = \Delta^d H_{dis.}^0 \qquad (V, 2-5)$$

care este căldura primă de dizolvare. Ea este egală cu căldura diferențială de dizolvare, la diluție extremă.

Diferențiind ecuația (V, 2—1) în raport cu n_2 se obține expresia *căldurii diferențiale de dizolvare la saturație* :

$$\left(\frac{\partial \Delta^i H_{dis.}^{sat.}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \bar{H}_2^{sat.} - H_2(s) \qquad (V, 2-6)$$

În urma introducerii acestor noțiuni, căldura integrală de dizolvare (amestecare) poate fi exprimată prin căldurile diferențiale de diluare și dizolvare [1]

$$\Delta^i H_{dis.} = n_1 \Delta^d H_{dil.} + n_2 \Delta^d H_{dis.} \qquad (V, 2-7)$$

În locul acesteia se preferă pentru soluțiile de solide în lichide, căldura integrală de dizolvare raportată la un mol de substanță solidă dizolvată pe care o vom însemna prin $\Delta^i H_{dis.}^L$, cînd (V, 2—7) devine :

$$\Delta^i H_{dis.}^L = \frac{n_1}{n_2} \Delta^d H_{dil.} + \Delta^d H_{dis.} \qquad (V, 2-8)$$

Dacă într-un sistem de două axe rectangulare se reprezintă căldura integrală $\Delta^i H_{dis.}^L$ în funcție de $\frac{n_1}{n_2}$, panta curbei, $\frac{\partial^i H_{dis.}^L}{\partial \frac{n_1}{n_2}} = \operatorname{tg}\varphi$, este egală în orice punct cu $\Delta^d H_{dil.}$ iar ordonata la orgine a tangentei este egală la rîndul său cu $\Delta^d H_{dis.}$.

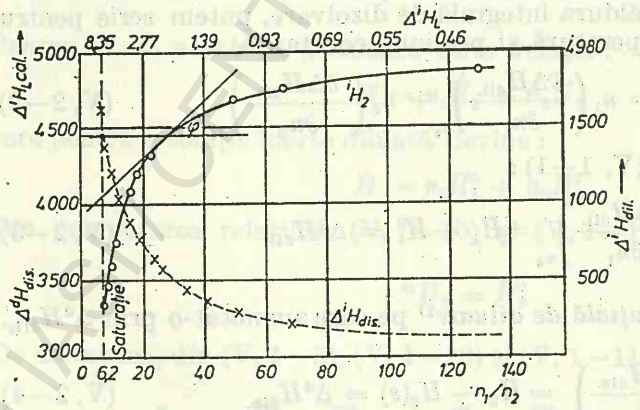


Fig. V—2. — Căldura integrală $\Delta^i H_{dis}^L$ în funcție de $\frac{n_1}{n_2}$ pentru sistemul KI — H_2O.

În figura V—2 este redat ca exemplu sistemul KI — H_2O la 25°C. Curba $\Delta^i H_{dis.}^L$ în funcție de $\frac{n_1}{n_2}$ începe la $\frac{n_1}{n_2} = 6{,}20$, care corespunde solu-

[1] Vol. II, 1, p. 846.

ției saturate. Căldura de dizolvare corespunzătoare este căldura *totală* de dizolvare; pentru acest sistem ea este egală cu 3 360 cal·mol^{-1}. Tangenta a fost dusă la punctul $\frac{n_1}{n_2} = \frac{55{,}51}{2} = 27{,}8 \left(n_1 = \frac{1\,000}{18}, n_2 = 2\right)$. Ea taie ordonata la 3 950 cal·mol^{-1}: Aceasta este căldura diferențială de dizolvare a iodurii de potasiu într-o soluție 2m de KI: Din figură rezultă $\mathrm{tg}\varphi = \frac{4\,450 - 3\,950}{27{,}8} = 18$ cal·mol^{-1}; este căldura diferențială de diluare a soluției 2m de KI.

Deoarece curba $\Delta^i H^L_{\mathrm{dis}} - \frac{n_1}{n_2}$ se aplatisează cu diluția, $\Delta^d H_{\mathrm{dis.}}$ crește odată cu $\frac{n_1}{n_2}$ pe cînd $\Delta^i H_{\mathrm{dil.}}$ scade tinzînd la zero. Atunci:

$$\Delta^i H^L_{\mathrm{dis}(n_1 \gg n_2)} = \Delta^d H_{\mathrm{dis.}} = \Delta^i H^{\infty}_{\mathrm{dis.}} \qquad (\mathrm{V}, 2-9)$$

Această limită a căldurii integrale de dizolvare reprezintă căldura primă de dizolvare. La neelectroliți, căldura integrală de dizolvare este constantă pentru diluții mari, independentă de diluție, adică de volum. Fenomenul poate fi interpretat ca o a doua lege a lui Gay-Lussac [1]:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,P} = 0 \qquad (\mathrm{V}, 2-10)$$

Prima căldură de dizolvare $\Delta^i H^{\infty}_{\mathrm{dis.}}$ mai poate fi evaluată și pe altă cale. Diferențiind ecuația (V, 2—8) în raport cu n_1, rezultă:

$$\left(\frac{\partial \Delta^i H^L_{\mathrm{dis}}}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \frac{1}{n_2} \Delta^d H_{\mathrm{dil.}} \qquad (\mathrm{V}, 2-11)$$

Integrînd între n_1 și $n_1 = \infty$, se obține:

$$\Delta^i H^{\infty}_{\mathrm{dis.}} - \Delta^i H^L_{\mathrm{dis}} = \frac{1}{n_2} \int_{n_1}^{\infty} \Delta^d H_{\mathrm{dil.}}\, \mathrm{d}n_1 = \Delta^i H^L_{\mathrm{dil.}} \qquad (\mathrm{V}, 2-12)$$

Mărimea $\Delta^i H^L_{\mathrm{dil.}}$ reprezintă *căldura integrală de diluție* pe mol de substanță dizolvată. Ea este de asemenea reprezentată în figura V—2 (curba în puncte) în funcție de $\frac{n_1}{n_2}$: ea tinde spre zero cînd $\frac{n_1}{n_2} \to \infty$.

Înlocuind în (V, 2—8) căldura integrală de dizolvare $\Delta^i H^L_{\mathrm{dis}}$ prin expresia sa din (V, 2—12), rezultă:

$$\Delta^d H_{\mathrm{dis.}} = \Delta^i H^{\infty}_{\mathrm{dis.}} - \Delta^i H^L_{\mathrm{dil}} - n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i H^L_{\mathrm{dil.}}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \Delta^i H^{\infty}_{\mathrm{dis.}} - \Delta^i H^L_{\mathrm{dil.}} - \left(\frac{\partial \Delta^i H^L_{\mathrm{dil.}}}{\partial \ln n_2}\right)_{n_1} \qquad (\mathrm{V}, 2-13)$$

[1] Pentru prima lege a lui Gay Lussac: Vol. II, 1, p. 21.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Relaţia permite deducerea căldurii diferenţiale de dizolvare din călduri integrale de diluare, mai accesibile experienţei. Mai pot fi deduse şi alte relaţii între căldurile de dizolvare şi diluare [1].

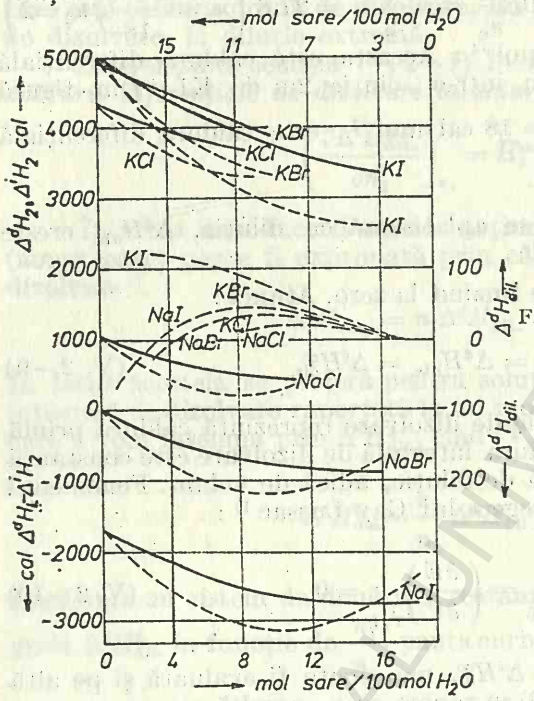


Fig. V—3. — Căldurile integrale de dizolvare şi diluare în funcţie de raportul $\frac{n_2}{n_1}$.

Pentru o concretizare a relaţiilor dintre căldurile integrale şi diferenţiale de dizolvare şi diluare, acestea sînt reprezentate în figura V—3, în funcţie de raportul $\frac{n_2}{n_1}$, pentru cîteva halogenuri alcaline, în apă la 25°C.

3. CĂLDURI DE REACŢIE

Reacţiile chimice sînt însoţite nu numai de transformări materiale ci şi de manifestări de energie. Cele mai multe reacţii au loc cu absorbţie sau degajare de *căldură*, după cum ele sînt *endo-* sau *exoterme*. Altele, cum sînt reacţiile de ardere, produc *lumină*, pe cînd reacţiile fotochimice se petrec cu absorbţie de lumină. Reacţia :

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

şi altele asemănătoare, transpusă într-o pilă galvanică, poate genera energie *electrică*. Numeroase procese chimice, unele de importanţă industrială, cum sînt depunerile metalice electrolitice, oxido-reducerile electrochimice se efectuează cu absorbţie de energie electrică.

[1] Pentru detalii : G. Kortüm, „Einführung in die chemische Thermodynamik", Göttingen, 1949, p. 92.

BCU IAŞI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

În cele ce urmează ne vom opri numai asupra reacţiilor care au loc cu absorbţie sau degajare de căldură. Sînt şi cele mai numeroase. Cantitatea de căldură absorbită sau degajată de reactanţi, pentru o transformare în proporţii stoechiometrice, se numeşte căldură de reacţie [1], la volum constant sau la presiune constantă, după cum reacţia are loc la volum şi temperatură sau presiune şi temperatură constante [2]. Pentru a determina legătura dintre această cantitate şi alte mărimi termodinamice să reluăm ecuaţia chimică generală :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

şi să considerăm un avans elementar de reacţie $d\lambda$. Cantitatea elementară de căldură corespunzătoare, dQ, este dată de una din ecuaţiile (IV, 2—7) sau (IV, 2—8) după cum se aleg ca variabile independente volumul V şi temperatura T sau presiunea P şi temperatura T :

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,V}\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \quad \text{(IV, 2—7)}$$

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \quad \text{(IV, 2—8)}$$

Divizînd prima ecuaţie prin $d\lambda$ şi menţinînd constante temperatura T şi volumul V, $dT = 0$, $dV = 0$ şi se obţine :

$$\left(\frac{dQ}{d\lambda}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} \quad \text{(V, 3—1)}$$

Cantitatea din stînga egalităţii este chiar căldura de reacţie la volum constant definită mai sus. Conform ecuaţiei (III, 3—10) cantitatea din dreapta egalităţii reprezintă variaţia stoechiometrică a energiei totale $\Delta E = \sum \nu_i' \bar{E}_i' - \sum \nu_i \bar{E}_i$. Căldura de reacţie la volum constant este deci o măsură a variaţiei stoechiometrice de energie totală a sistemului.

Considerînd a doua ecuaţie, se poate stabili, pe aceeaşi cale, egalitatea :

$$\left(\frac{dQ}{d\lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} \quad \text{(V, 3—2)}$$

Căldura de reacţie la presiune constantă $\left(\frac{dQ}{d\lambda}\right)_{T,P}$ măsoară, la rîndul său, conform ecuaţiei (III, 3—8), variaţia stoechiometrică de entalpie $\Delta H = \sum \nu_i' \bar{H}_i' - \sum \nu_i \bar{H}_i$ a sistemului.

---

[1] Se mai numeşte şi tonalitate termică (*Wärmetönung*).

[2] În denumirile de căldură de reacţie la volum constant sau la presiune constantă, nu este necesar să se specifice şi la temperatură constantă, deoarece această condiţie este subînţeleasă ; altfel, variind temperatura se influenţează însuşi mersul reacţiei. Căldura degajată se presupune îndepărtată iar cea absorbită, compensată în decursul reacţiei.

Cu măsurarea căldurilor de reacţie se ocupă *Termochimia*. Bazele sale au fost puse încă din secolul trecut prin memorabilele lucrări ale lui Hess [1], Thomsen [2], Berthelot [3], Kirchhoff [4]; dezvoltarea sa a fost continuată de Richards [5], Jaeger şi Steinwehr [6], Haber [7], v. Wartenberg [8]. În ultimele decenii metodele calorimetrice aplicate în termochimie au ajuns la mare perfecţiune, datorită îndeosebi lucrărilor lui Rossini [9], Roth [10], Calvet [11] şi alţii. În secolul trecut, entuziasmul cu care a fost dezvoltată termochimia se înfiripa din credinţa chimiştilor epocii după care, căldura de reacţie trebuie să fie măsura cantitativă a afinităţii chimice. Această idee a fost formulată de Berthelot prin următoarele două propoziţii care formează conţinutul aşa-numitului *principiu al travaliului maxim*:

— Căldura de reacţie măsoară travaliul forţelor fizice şi chimice care intervin într-o reacţie chimică: este măsura afinităţii chimice de reacţie.

— Dintre mai multe reacţii posibile între un grup de reactanţi, se petrece efectiv reacţia însoţită de degajarea maximă de căldură.

Existenţa reacţiilor endoterme, cărora ar urma să le revină afinitate negativă, contrazice, fără posibilitate de replică, principiul travaliului maxim. La fel, reacţiile reversibile, din care una trebuie să fie endotermă, dacă inversa ei era exotermă. Variaţiile stoechiometrice de energie totală sau de entalpie nu sînt deci funcţiile termodinamice care ar putea servi ca măsură a afinităţii chimice. O asemenea măsură a fost determinată pentru prima dată de van't Hoff [12], apelînd în acest scop şi la principiul al doilea din termodinamică, aşa cum vom arăta mai tîrziu.

Variaţiile stoechiometrice de energie ΔE şi de entalpie ΔH intră însă, cum vom vedea, în expresiile exacte ale afinităţii chimice, ceea ce explică marea dezvoltare a termochimiei moderne, ca importantă ramură a termodinamicii chimice. Caracterizarea termochimică a unei reacţii chimice implică consemnarea efectelor termice — ΔE sau ΔH — care o însoţesc, paralel cu transformarea materială corespunzătoare. Cum aceste efecte depind de presiune şi temperaturi, s-a ales ca stare standard — de referinţă — presiunea de 1 atmosferă şi temperatura de 298,16 K (25°C). Starea de agregare a reactanţilor şi produşilor de reacţie se indică prin simbolurile (s) pentru solide, (l) pentru lichide şi (g) pentru gaze.

---

1) H. Hess, „Thermochemische Untersuchungen" (1839—1842). *Ostwalds Klassiker, 9*, Leipzig, 1890.

2) J. Thomsen, „Thermochemische Untersuchungen", Leipzig, 1882—1886, Stuttgart, 1906.

3) M. Berthelot, „Thermochimie", 2 vol., Paris, 1897.

4) Cr. Kirchhoff, „Abhandlungen über mechanische Wärmetheorie", 1858. *Ostwalds Klassiker, 101*, Leipzig, 1898.

5) Th. W. Richards şi colab., *Z. phys. Chem.*, **52**, 551 (1905); **59**, 532 (1907).

6) W. Jaeger, H. v. Steinwehr, *Ann Phys.* (4), **21**, 23 (1906).

7) F. Haber şi colab., *Z. Elektrochem.*, **21**, 203 (1915).

8) H. v. Wartenberg şi colab., *Z. Angew., Chem.* **38**, 184 (1925); *Z. phys. Chem.*, **122**, 113 (1926).

9) F. D. Rossini, „Experimental Thermochemistry, I, New York, 1956; H. A. Skinner, II, 1962.

10) W. A. Roth, „Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chemischer Substanzen", Braunschweig, 1956.

11) E. Calvet, H. Prat, „Microcalorimetrie", Paris, 1956.

12) J. H. van't Hoff, „Études de dynamique Chimique", Amsterdam, 1884.

Ecuația chimică completă de formare a apei din elemente ar urma să fie scrisă sub următoarele forme :

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) = H_2O(g) + 57\ 800\ cal$$

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) = H_2O(l) + 68\ 320\ cal$$

cuprinzînd și variațiile stoechiometrice de entalpie. Reacțiile fiind exoterme, aceste variații au valori negative. În locul acestor reprezentări se preferă formulările următoare :

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) = H_2O\ (g)\ \ \Delta H^0_{298} = -\ 57\ 800\ cal$$

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) = H_2O(l)\ \ \Delta H^0_{298} = -\ 68\ 320\ cal$$

în care efectele termice sînt separate de transformările materiale. Transformările alotrope sînt tratate ca și reacțiile chimice. Astfel :

$$Sn(alb) \rightarrow Sn(cenușiu) \qquad \Delta H^0_{298} = 535\ cal.$$

Din cauza imposibilității cunoașterii entalpiilor (și a energiilor interne a substanțelor în valoare absolută, se întrebuințează pentru caracterizarea lor termochimică așa-numitele călduri de formare. Se numește *căldură de formare standard* cantitatea de căldură care însoțește producerea unui mol de substanță din elemente printr-o reacție în care atît reactanții cît și produșii de reacție se află în stări standard (1 atm și 25°C). Spre exemplu :

$$1/2\ Cl_2(g) + \frac{3}{2}\ O_2(g) + K(s) \rightarrow KClO_3(s)\ \Delta H^0 = -\ 94\ 800\ cal$$

În unele reacții, cum este reacția de formare a apei, căldura de formare se poate obține direct, din măsurători experimentale; în altele, cum este cazul cloratului de potasiu, căldura de formare se deduce din căldurile de formare ale unor reacții simple.

La presiune constantă, căldura de formare reprezintă *entalpia de formare*. În tabloul V—2 sînt redate entalpiile de formare ΔH^0_f ale unor substanțe.

Din datele consemnate în acest tablou rezultă că elementele formate din atomi liberi (H, O, ...) au entalpii de formare pozitive. Entalpiile de formare ale elementelor în stare standard este luată convențional egală cu zero. Cele mai multe entalpii de formare au valori negative.

Entalpiile de reacție ΔH^0_{298}, pentru condiții standard, care însoțesc reacția între corpuri compuse se pot deduce din entalpiile de formare ale reactanților și produșilor de reacție. Astfel, în cazul general al unei reacții de forma :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots$$

în care $A_1, A_2, \ldots, A'_1, A'_2, \ldots$ sînt corpuri compuse, se poate scrie :

$$\Delta H^0_{298} = \sum \nu'_i (\Delta H^0_f)_{\text{produși}} - \sum \nu_i (\Delta H^0_f)_{\text{reactanți}} \qquad (V, 3-3)$$

Fie, spre exemplu, reacția :

$$CH_3OH(l)+\frac{3}{2}O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

TABLOUL V–2

Entalpiile de formare ale cîtorva substanțe

Substanța	ΔH_f^0 cal·mol^{-1}	Substanța	ΔH_f^0 cal·mol^{-1}
NaCl(*s*)	–97 800	$S_2(g)$	+29 690
AgCl(*s*)	–50 500	S(*s*.monoclin)	+ 82
HgCl(*s*)	–31 840	S (*s*.rombic)	0
TlCl(*s*)	–48 450	$H_2S(g)$	– 4 760
$PbCl_2(s)$	–85 700	$SO_2(g)$	–69 000
$SnCl_4$(s)	–128 010	SO_2(aqua)	–77 700
HgO(*s*)	– 21 600	$SO_3(g)$	– 91 600
$Al_2O_3(s)$	–380 800	H_2SO_4(aqua)	–212 400
PbO(*s* · roșu)	– 52 360	N(g)	– 85 570
$KClO_3(s)$	– 94 800	$N_2(g)$	0
H(g)	+ 52 090	$NH_3(g)$	–10 980
$H_2(g)$	0	NH_3(aqua)	– 19 350
O(g)	+ 59 160	NO(g)	+ 21 600
$O_2(g)$	0	$NO_2(g)$	+ 6 480
$H_2O(g)$	– 57 800	$HNO_3(g)$	– 34 400
$H_2O(l)$	– 68 320	HNO_3(aqua)	– 48 950
$H_2O(s)$	– 70 000		
Cl(g)	+ 29 010	C (*s* · diamant)	+ 204
$Cl_2(g)$	0	C (*s* · grafit)	0
$Cl_2(l)$	+ 4 600	$CH_4(g)$	– 17 900
HCl(g)	– 82 060	$C_2H_6(g)$	– 20 240
HCl (sol.apoasă)	– 39 550	$C_2H_4(g)$	+ 12 490
HCl O_3(sol.ap.)	– 19 100	$C_6H_6(l)$	+ 11 700
		$C_6H_5CH_3(l)$	+ 2 900
Br(g)	+ 26 760	CO (g)	– 26 150
$Br_2(g)$	+ 7 590	$CO_2(g)$	– 94 250
$Br_2(l)$	0	H_2CO_3(aqua)	–168 740
HBr(g)	– 8 300	$CH_3OH(l)$	– 57 000
		$C_2H_5OH(l)$	– 66 400
I(g)	+ 18 000	$HCO_2H(l)$	– 97 800
$I_2(g)$	+ 15 100	$CH_3CO_2(l)$	–116 400
$I_2(l)$	+ 3 500	$H_2C=O(g)$	– 27 700
$I_2(s)$	0	$H_3C-CHO(g)$	– 39 760
HI(g)	+ 6 200		

Utilizînd datele din tablou, se obține :

$$-94\,250-2\times68\,320+57\,800=-173\,890 \text{ cal } \Delta H_{298}^0=-173\,090 \text{ cal·mol}^{-1}$$

Cu ajutorul ecuației (V, 3–3) se poate calcula de asemenea entalpia de formare a unuia din participanții la reacție dacă se cunosc entalpia de reacție și entalpiile de formare ale celorlalți participanți.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

O altă căldură de reacţie pentru care există numeroase date experimentale este *căldura standard de combustie* prin care se înţelege căldura degajată la arderea completă a unui mol de substanţă, la presiunea de 1 atm (valoare de extrapolare de la presiunea de ardere de cca 35 atm) şi temperatura de 298,16 K. Spre exemplu :

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H_c = -212\,800 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

În tabloul V—3 sînt date căldurile de combustie ale cîtorva compuşi organici. Căldurile de combustie ale solidelor şi lichidelor se măsoară în bomba calorimetrică, la volum constant. Se obţine astfel energia totală de combustie ΔE_c^0. Entalpia de combustie ΔH_c^0 se deduce cu ajutorul formulei :

$$\Delta H_c^0 = \Delta E_c^0 + \Delta \nu RT$$

TABLOUL V—3

Căldurile de combustie ale cîtorva compuşi organici la 25°C

Substanţa	ΔH_c^0 cal·mol^{-1}	Substanţa	ΔH_c^0 cal·mol^{-1}
$CH_4(g)$	— 212 800	$CH_3OH\ (l)$	— 173 600
$C_2H_6(g)$	— 37 280	$C_2H_5OH(l)$	— 326 800
$C_2H_4(g)$	— 337 300	$C_6H_5OH(s)$	— 732 000
$C_6H_6(l)$	— 781 000	$C_6H_3Cl_2H(s)$	— 771 400
$C_6H_5CH_3(l)$	— 934 500	$C_{12}H_{11}O_{22}(s)$	— 1348 900
$C_{10}H_8(s)$	— 1228 200	$OC(NH_2)_2(s)$	— 151 500

Pentru a reda căldura de combustie a compuşilor organici au fost elaborate mai multe formule empirice. Menţionăm, spre exemplu, pentru combustia hidrocarburilor, formula :

$$\Delta H_c^0 = -60{,}40 - (157 \pm 0{,}08)n \text{ kcal}$$

în care n reprezintă numărul atomilor de carbon din hidrocarbură.

În ultimele decenii o atenţie deosebită s-a acordat *energiilor de legătură*. Prin energie de legătură se înţelege energia absorbită de un mol de substanţă pentru ruperea unei legături determinate şi separarea atomilor sau radicalilor rezultaţi. Pentru diferitele perechi de atomi, identici sau diferiţi, energiile de legătură au fost tabelate anterior [1]. Energiile de legătură îşi găsesc aplicaţii la evaluarea căldurilor de atomizare, de formare, de vaporizare şi a altor mărimi fizice [2].

[1] Vol. I, 1, p. 205.
[2] Pentru detalii : RODICA VÎLCU, op. cit., p. 147.

4. LEGEA LUI LAVOISIER-LAPLACE. LEGEA LUI HESS

În cercetările lor de termochimie, Lavoisier şi Laplace [1] s-au ocupat de căldurile de ardere. Căldura absorbită sau degajată la descompunerea în elemente a unui corp compus s-a dovedit egală cu căldura degajată sau absorbită la formarea compusului din elementele sale. Generalizarea acestui rezultat, pentru orice fel de reacţie, constituie *legea lui Lavoisier-Laplace*: *Cantitatea de căldură care însoţeşte o reacţie directă este egală şi de semn contrar cu efectul termic care însoţeşte reacţia inversă.* Astfel, dacă ΔH_1^0 este variaţia stoechiometrică de entalpii în reacţia directă din procesul

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \underset{\Delta H_2^0}{\overset{\Delta H_1^0}{\rightleftharpoons}} \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

atunci variaţia stoechiometrică de entalpie ΔH_2^0 în reacţia inversă este egală şi de semn contrar cu variaţia ΔH_1^0:

$$\Delta H_1^0 = -\Delta H_2^0 \qquad (V, 4-1)$$

Această egalitate decurge nemijlocit din semnificarea mărimilor ΔH_1^0 şi ΔH_2^0:

$$\Delta H_1^0 = \sum \nu_i' \bar{H}_i' - \sum \nu_i \bar{H}_i$$

$$\Delta H_2^0 = \sum \nu_i \bar{H}_i - \sum \nu_i' \bar{H}_i'$$

Din compararea acestor relaţii rezultă egalitatea (V, 4—1). Avînd la bază o cerinţă directă a principului întîi din termodinamică, legea lui Lavoisier-Laplace este urmată, fără excepţie, de procesele fizico-chimice.

Spre exemplu, cele două reacţii termochimice opuse:

$$CH_4(g) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g) + 2H_2(g) \quad \Delta H_{298}^0 = 59\,250 \text{ cal}$$

$$2CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g) + CO_2(g) \quad \Delta H_{298}^0 = -59\,250 \text{ cal}.$$

verifică experimental cerinţele legii lui Lavoisier-Laplace.

O altă lege fundamentală din termochimie este *legea lui Hess* [1], numită de asemenea legea invariabilităţii sumei căldurilor de reacţie. Poate fi enunţată în felul următor: *Variaţia energiei interne la volum constant sau a entalpiei la presiune constantă, care însoţesc o reacţie chimică, depind numai de starea iniţială şi finală a sistemului şi sînt independente de procesele intermediare.*

Legea lui Hess este o consecinţă a proprietăţilor variaţiilor stoechiometrice ΔE şi ΔH. În adevăr dE şi dH fiind diferenţiale totale exacte, mărimile $\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V}$ şi $\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P}$ depind numai de starea iniţială şi finală a sistemului.

[1] A. L. Lavoisier, P. S. Laplace, „Zwei Abhandlungen über die Wärme. 1780—1784". *Ostwalds Klassiker*, 40, Leipzig (1892).

[2] H. Hess, „Thermochemische Untersuchungen (1839—1843)". *Ostwalds Klassiker*, 9, Leipzig (1890).

Dar legii lui Hess i se poate da și o fundamentare concretă din care decurge totodată metoda de urmat în aplicarea sa. În acest scop să reluăm reacția chimică generală :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots \qquad (I)$$

și să o desfășurăm pe următorul sistem de n reacții intermediare :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightarrow \nu_{a1} A_{a1} + \nu_{a2} A_{a2} + \ldots$$

$$\nu_{a1} A_{a1} + \nu_{a2} A_{a2} + \ldots \rightarrow \nu_{b1} A_{b1} + \nu_{b2} A_{b2} + \ldots$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\nu_{n1} A_{n1} + \nu_{n2} A_{n2} + \ldots \rightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots$$

în care $A_1, A_2, \ldots$ sînt reactanți în prima reacție iar $A'_1, A'_2 \ldots$ sînt produși în ultima reacție. Să se observe că adunînd reacțiile intermediare rezultă reacția (I). La presiune constantă, se poate scrie pentru fiecare reacție cîte o expresie ΔH^0_i :

$$\sum \nu_{ai} \overline{H}_{ai} - \sum \nu_i \overline{H}_i = \Delta H^0_1$$

$$\sum \nu_{bi} \overline{H}_{bi} - \sum \nu_{ai} \overline{H}_{ai} = \Delta H^0_2$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\sum \nu'_i \overline{H}'_i - \sum \nu_{ni} \overline{H}_{ni} = \Delta H^0_n$$

Însumînd aceste expresii rezultă :

$$\sum \nu'_i \overline{H}'_i - \sum \nu_i \overline{H}_i = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 + \ldots + \Delta H^0_n$$

adică :

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 + \ldots + \Delta H^0_n \qquad (V, 4-2)$$

ΔH^0 fiind variația stoechiometrică de entalpie pentru reacția (I). La desfășurarea reacției (I) pe mai multe reacții intermediare se obține deci aceeași variație stoechiometrică de entalpie ΔH ca și la efectuarea directă a reacției (I) : Variația stoechiometrică de entalpie este independentă de calea pe care se desfășoară reacția. În plus, ΔH^0 este egală cu suma algebrică a entalpiilor stoechiometrice ale reacțiilor intermediare. Rezultate identice se obțin pentru variația stoechiometrică de energie internă ΔE^0, dacă reacțiile sînt efectuate la volum constant.

Legea lui Hess își găsește aplicații utile la evaluarea variațiilor stoechiometrice de entalpie pentru reacții la care aceste variații nu sînt accesibile experienței. Spre exemplu, variația de entalpie a reacției :

$$C_{amorf} + 1/2 O_2(g) = CO(g)$$

nu poate fi determinată calorimetric deoarece procesul de ardere a cărbunelui nu poate fi oprit la formarea oxidului de carbon. Pentru evaluarea variației corespunzătoare de entalpie se consideră următoarele reacții la care se cunosc variațiile de entalpie:

$$C_{amorf} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^0_{298} = -94\,250 \text{ cal}$$

$$CO_2(g) \rightarrow CO(g) + 1/2\ O_2(g) \qquad \Delta H^0_{298} = 68\,100 \text{ cal}$$

Însumînd cele două reacții și variațiile corespunzătoare de entalpie, rezultă:

$$C_{amorf} + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CO(g) \qquad \Delta H^0_{298} = -26\,150 \text{ cal}$$

în perfectă concordanță cu valoarea din tabloul V—2.

Un exemplu ceva mai complicat ne oferă reacția de formare a metanului:

$$C_{grafit} + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$$

a cărei variație de entalpie nu poate fi determinată direct dar poate fi evaluată considerînd următoarele reacții:

$$C_{grafit} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^0_{298} = -94\,050 \text{ cal}$$

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H^0_{298} = -136\,640 \text{ cal}$$

$$CO_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow CH_4(g) + 2\,O_2(g) \qquad \Delta H^0_{298} = 212\,800 \text{ cal}$$

Însumînd reacțiile și variațiile de entalpie, rezultă:

$$C_{grafit} + 2H_2(g) = CH_4(g) \qquad \Delta H^0_{298} = -17\,890$$

în bun acord cu valoarea din tabloul V—2.

Legea lui Hess se poate aplica la sisteme oricît de complicate de reacții intermediare. Un asemenea sistem complicat a fost utilizat de Wartenberg [1] la evaluarea entalpiei de formare a acidului fluorhidric:

$$1/2\,H_2(g) + 1/2\,F_2(g) \rightarrow HF(g)$$

Au fost considerate în acest scop, nu mai puțin de 14 procese parțiale.

5. VARIAȚIA CĂLDURILOR DE REACȚIE CU TEMPERATURA. ECUAȚIILE LUI KIRCHHOFF

Atît variația stoechiometrică a entalpiei cît și a energiei interne de reacție depind de temperatură. Pentru a deduce dependența de temperatură a mărimii ΔH, să reluăm reacția generală:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

[1] H. v. Wartenberg, O. Fitzner, *Z. anorg. chem.*, **151**, 321 (1926); K. Jellinek, op. cit., III, p. 212.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi să o lăsăm să se desfăşoare pe următoarele două căi:

— La temperatura T, la care variaţia stoechiometrică de entalpie este ΔH şi apoi să ridicăm temperatura produselor de reacţie de la T la $T+\mathrm{d}T$. Variaţia de entalpie, în această din urmă operaţie este $\sum \nu_i' \bar{C}'_{P_i} \mathrm{d}T$, unde $\bar{C}'_{P_i}$ este capacitatea calorifică molară parţială la presiune constantă a unuia din produşi, i. Efectul termic total pentru această transformare este, astfel:

$$\Delta H + \sum \nu_i' \bar{C}'_{P_i} \mathrm{d}T \qquad (\mathrm{V}, 5-1)$$

— În transformarea pe a doua cale să începem prin a încălzi mai întîi reactanţii de la temperatura T la $T + \mathrm{d}T$. Variaţia de entalpie corespunzătoare este $\sum \nu_i \bar{C}'_{P_i} \mathrm{d}T$, $\bar{C}_{P_i}$ fiind capacitatea calorifică molară parţială la presiune constantă a reactantului i. Efectuînd reacţia la noua temperatură, variaţia stoechiometrică de entalpie va fi $\Delta H + \mathrm{d}\Delta H$, termenul al doilea din sumă fiind datorat creşterii elementare de temperatură $\mathrm{d}T$. Efectul termic total devine acum:

$$\Delta H + \mathrm{d}\Delta H + \sum \nu_i \bar{C}_{P_i} \mathrm{d}T \qquad (\mathrm{V}, 5-2)$$

Rezultatul urmînd să fie independent de calea pe care s-a produs transformarea, cantităţile (V, 5—1) şi (V, 5—2) trebuie să fie egale:

$$\Delta H + \sum \nu_i' \bar{C}'_{P_i} \mathrm{d}T = \Delta H + \mathrm{d}\Delta H + \sum \nu_i \bar{C}_{P_i} \mathrm{d}T$$

Făcînd simplificările necesare şi împărţind rezultatul prin $\mathrm{d}T$, rezultă:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum \nu_i' \bar{C}'_{P_i} - \sum \nu_i \bar{C}_{P_i} = \Delta C_P \qquad (\mathrm{V}, 5-3)$$

O ecuaţie similară se obţine pentru variaţia stoechiometrică de energie internă:

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_V = \sum \nu_i' \bar{C}'_{V_i} - \sum \nu_i \bar{C}_{V_i} = \Delta C_V \qquad (\mathrm{V}, 5-4)$$

în care $\bar{C}'_{V_i}$ şi $\bar{C}_{V_i}$ sînt capacităţi calorifice molare parţiale la volum constant.

Expresiile (V, 5—3) şi (V, 5—4) sînt *ecuaţiile diferenţiale ale lui Kirchhoff*.

Se poate ajunge mai repede la aceste ecuaţii, observînd că variaţia stoechiometrică a entalpiei, spre exemplu, este dată de relaţia:

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{P,T}$$

BCUAI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Derivînd în raport cu temperatura și schimbînd ordinea derivării, rezultă, succesiv :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_p = \frac{\partial}{\partial \lambda}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial C_p}{\partial \lambda}\right)_p$$

Pentru reacția chimică considerată mai înainte :

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial \lambda}\right)_p = \sum \nu_i' \bar{C}'_{p_i} - \sum \nu_i \bar{C}_{p_i}$$

Deci :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum \nu_i' \bar{C}'_{p_i} - \sum \nu_i \bar{C}_{p_i}$$

Regăsim astfel ecuația lui Kirchhoff (V, 5 —3).

Din ecuațiile (V, 5 —3) și (V, 5 —4) se pot obține variațiile stoechiometrice ale căldurilor de reacție într-un interval finit de temperatură, cuprins între temperaturile T_0 și T :

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_{T_0}^{T} \left(\sum \nu_i' \bar{C}'_{p_i} - \sum \nu_i \bar{C}_{p_i}\right) \mathrm{d}T = \Delta H_0 + \int_{T_0}^{T} \Delta C_p \, \mathrm{d}T \quad (\mathrm{V}, 5 - 5)$$

$$\Delta E = \Delta E_0 + \int_{T_0}^{T} \left(\sum \nu_i' \bar{C}'_{v_i} - \sum \nu_i \bar{C}_{v_i}\right) \mathrm{d}T = \Delta E_0 + \int_{T_0}^{T} \Delta C_v \, \mathrm{d}T \quad (\mathrm{V}, 5 - 6)$$

mărimile ΔH_0 și ΔE_0 reprezentînd variațiile stoechiometrice la temperatura T_0.

Dacă reactanții $A_1, A_2, \ldots$ și produșii de reacție $A_1', A_2', \ldots$ sînt gaze perfecte, capacitățile calorifice molare parțiale sînt egale cu capacitățile molare ale gazelor : $\bar{C}_p = C_p$, $\bar{C}_v = C_v$. În acest caz, cînd ecuațiile capacităților calorifice sînt date prin ecuații empirice, ca în tabloul IV—1, integralele (V, 5 —5) și (V, 5 —6) se reduc la simpla integrare a unor polinoame.

Pentru exemplificare să considerăm reacția :

$$1/2 N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) = NH_3(g)$$

Din tabloul IV —1 pot fi luate următoarele expresii pentru capacitățile calorifice C_p :

$$C_p(NH_3) = 5{,}92 + 8{,}963 \cdot 10^{-3} T - 1{,}764 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_p(N_2) = 6{,}30 + 1{,}819 \cdot 10^{-3} T - 0{,}345 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_p(H_2) = 6{,}88 + 0{,}066 \cdot 10^{-3} T + 0{,}279 \cdot 10^{-6} T^2$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum $\Delta C_P = C_P(NH_3) - \left[\frac{1}{2} C_P(N_2) + \frac{3}{2} C_P(H_2)\right]$, se obține:

$$\Delta C_P = -7{,}55 + 7{,}954 \cdot 10^{-3} T + 1{,}798 \cdot 10^{-6} T^3$$

Deci:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = -7{,}55 + 7{,}954 \cdot 10^{-3} T + 1{,}798 \cdot 10^{-6} T^2$$

Integrînd între 0 și T K, rezultă:

$$\Delta H = \Delta H_0 - 7{,}55 T + 3{,}977 \cdot 10^{-3} T^2 + 0{,}599 \cdot 10^{-6} T^3$$

ΔH_0 reprezintă variația stoechiometrică de entalpie la 0 K, în ipoteza că ecuațiile empirice pentru capacitățile calorifice C_P și-ar păstra valabilitatea pînă la această temperatură.

6. VARIAȚIA CĂLDURILOR DE REACȚIE CU PRESIUNEA ȘI VOLUMUL

Căldurile de reacție ΔH și ΔE variază puțin cu presiunea sau cu volumul. Dependența lor de aceste variabile se poate deduce ușor. Astfel, pentru ΔH se obține succesiv:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \frac{\partial}{\partial \lambda}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda}$$

Introducînd valoarea citului diferențial $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda}$ din (IV, 5—5) se obține relația căutată:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial (l'_{T,\lambda} + V)}{\partial \lambda}\right]_{T,P} \qquad (V, 6-1)$$

Procedînd la fel pentru ΔE, se poate scrie succesiv:

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial \lambda}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}$$

Ținînd seama de (IV, 5—1), rezultă relația căutată:

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial (l_{T,\lambda} - P)}{\partial \lambda}\right]_{T,V} \qquad (V, 6-2)$$

Tot aici își găsește locul determinarea dependenței capacităților calorifice C_P și C_V de presiune și volum. Spre exemplu, pentru C_P, se poate

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

scrie:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda}$$

Ținînd seama de (IV, 5—5), rezultă:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \left[\frac{\partial(l'_{T,\lambda}+V)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} \qquad (V, 6—3)$$

Urmînd aceeași cale pentru $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,\lambda}$ se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}$$

Deci:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \left[\frac{\partial(l_{T,\lambda}-P)}{\partial T}\right]_{V,\lambda} \qquad (V, 6—4)$$

Ecuațiile (V, 6—1) — (V, 6—4) sînt denumite *ecuațiile lui Clausius*. Ultima a fost dedusă însă pentru prima dată de De Donder [1].

[1] I. Prigogine, R. Defay, op. cit., p. 27.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VI

PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII

Principiul întîi al termodinamicii nu indică dacă o transformare poate avea loc și în ce sens se poate desfășura. Cînd, spre exemplu, între două corpuri de temperaturi diferite se face un schimb de căldură prin conducție, principiul întîi cere îndeplinirea doar a condiției: cantitatea de căldură cedată de unul din corpuri să fie egală cu cea primită de celălalt. Dacă însă trecerea căldurii are loc de la corpul mai cald spre corpul mai rece sau invers, principiul întîi nu poate decide cîtuși de puțin.

Tot astfel despre reacția:

$$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \quad \Delta H^0_{298} = -68\,320 \text{ cal}$$

principiul întîi poate afirma numai că formarea unui mol de apă lichidă dintr-un mol de hidrogen și o jumătate mol de oxigen, ambele elemente în stare gazoasă, este însoțită, la presiune ordinară, de degajarea a 68 320 calorii și invers, descompunerea unui mol de apă lichidă în cele două gaze, hidrogen și oxigen, are loc cu absorbția cantității egale de căldură. Dar el nu permite să se decidă dacă hidrogenul se combină cu oxigenul pentru a se forma apă, sau, dimpotrivă, apa se disociază în oxigen și hidrogen.

Principiul II al termodinamicii se deosebește fundamental de principiul întîi căci el tratează o problemă pe care acesta din urmă nu o examinează: sensul desfășurării transformărilor fizice și chimice. Pentru orice transformare, principiul al doilea ne dă o relație între mărimile termodinamice care caracterizează starea inițială a unui sistem și starea sa finală. Principiul II furnizează astfel un criteriu grație căruia se poate face deosebire între transformările reversibile și ireversibile. Transformările elementare în jurul stării de echilibru fiind reversibile, principiul II conduce de asemenea la un criteriu pentru stările de echilibru.

Principiului II i se pot da mai multe enunțuri echivalente. Urmînd ordinea istorică, vom începe cu enunțul lui Carnot și vom încheia cu metoda axiomatică a lui Carathéodory, bazată pe proprietățile formelor Pfaff.

1. ENUNȚURI ALE PRINCIPIULUI II AL TERMODINAMICII

Primul în ordine istorică, enunțul lui Carnot [1] rezultă din studiul și încercările de a îmbunătăți randamentul de funcționare al mașinilor termice, cu ajutorul cărora căldura poate fi *transformată* în lucru mecanic. Cea dintîi premisă din enunțul lui Carnot constă în afirmarea că randamentul de funcționare al unei mașini termice nu depinde de natura *agen-*

[1] S. CARNOT, „Réflexions sur la puissance motrice du feu", Paris, 1824.

tului de transformare. La mașinile cu abur, servesc ca agent de transformare vaporii de apă. În lumina premisei de mai înainte, vom prefera însă, în acest rol, un gaz perfect, a cărui comportare ascultă de legi mai simple.

Descrierea cantitativă a funcționării unei mașini termice poate fi redată avantajos cu ajutorul unui ciclu Carnot, reprezentat după metoda lui Clapeyron în fig. VI—1, în care ca variabile independente figurează volumul și presiunea. Ciclul, format din două izoterme care corespund tem-

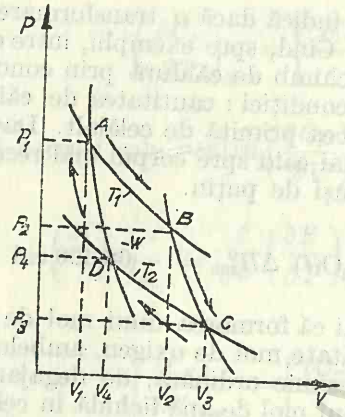


Fig. VI—1. — Ciclul Carnot

peraturilor T_1, $T_2(T_1 > T_2)$ și două adiabate, BC și DA, este parcurs în sensul indicat de săgeți. Un mol de gaz ideal conținut într-un cilindru permeabil la căldură și fără capacitate calorifică, prevăzut cu un piston mobil fără frecare, este adus la presiunea P_1, volumul V_1 și temperatura T_1, cu ajutorul unui mare termostat aflat în A, care constituie sursa de căldură a sistemului. Se lasă gazul să se dilate izoterm de la presiunea și volumul P_1, V_1 la presiunea și volumul P_2, V_2(punctul B). În această transformare, sistemul furnizează lucrul mecanic:

$$\int_{V_1}^{V_2} P\,dV = RT_1 \int_{V_1}^{V_2} d\ln V = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (VI, 1-1)$$

și consumă cantitatea echivalentă de căldură Q_1. Se introduce cilindrul într-o anvelopă impermeabilă la căldură și se lasă gazul să se destindă adiabatic de la temperatura T_1 la temperatura T_2. Lucrul de destindere este, conform principiului întîi:

$$\int_{T_1}^{T_2} P dV = -\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT = -C_V(T_2 - T_1) \qquad (VI, 1-2)$$

Se îndepărtează incinta impermeabilă la căldură și se comprimă gazul, izoterm, la temperatura T_2, de la volumul V_2 la V_3. Lucrul absorbit de gaz devine:

$$\int_{V_3}^{V_4} P dV = RT_2 \int_{V_3}^{V_4} d\ln V = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad (VI, 1-3)$$

la care corespunde cedarea cantității echivalente de căldură Q_2. Aceasta poate fi absorbită de un mare termostat, menținut la temperatura T_2, care constituie *sursa rece* a sistemului. Introducînd din nou cilindrul în anvelopa impermeabilă, se comprimă adiabatic gazul de la temperatura T_2 la temperatura T_1, cînd acesta revine la presiunea P_1 și volumul V_1. Lucrului furnizat gazului îi revine expresia:

$$-\int_{T_2}^{T_1}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = C_V(T_2 - T_1) \qquad \text{(VI, 1—4)}$$

Cu aceasta ciclul s-a încheiat și mașina poate începe un nou ciclu de transformări; funcționarea sa este periodică. În fiecare ciclu de transformări, gazul primește o cantitate de căldură egală cu diferența $Q_1 - Q_2$ și a efectuat un lucru egal cu diferența

$$RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln\frac{V_4}{V_3}$$

Cantitățile de căldură Q_1 și Q_2 fiind echivalente cu expresiile lucrului din (VI, 1—1) și (VI, 1—2) rezultă:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \cdot \ln\dfrac{V_2}{V_1}}{T_2 \cdot \ln\dfrac{V_4}{V_3}} \qquad \text{(VI, 1—5)}$$

Din ecuațiile adiabatice [1]:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

se obține raportul:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

cînd ecuația (VI, 1—5) devine:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

sau:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad \text{(VI, 1—6)}$$

Acest rezultat, dedus pentru un ciclu reversibil și în cazul cînd agentul de transformare este un gaz perfect, are valabilitate generală, oricare ar fi natura agentului.

[1] Deducerea ecuațiilor: Apendice III.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Așa cum rezultă din considerațiile de mai înainte, pentru funcționarea unei mașini termice sînt necesare două surse calorifice : una cu temperatură superioară T_1 — sursa caldă — cealaltă cu temperatură mai coborîtă T_2 — sursa rece, răcitorul. Carnot a arătat că randamentul unei mașini termice, definit prin expresia :

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

depinde numai de diferența de temperatură $T_1 - T_2$ dintre cele două surse și are valoare maximă cînd mașina funcționează reversibil, adică dacă toate procesele pe care se bazează funcționarea sa sînt reversibile. Expresia matematică a acestui enunț este de forma :

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leqslant \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (VI, 1-7)$$

în care semnul egal convine funcționării reversibile a mașinii, iar semnul inegalității, funcționării sale ireversibile. Cum în funcționarea mașinii termice intervine frecarea între diferitele sale organe, fenomen tipic ireversibil, funcționarea mașinilor termice este în ansamblu ireveribilă și randamentul lor redus.

Avînd în vedere că Q_2 are valori negative din (VI, 1—7) rezultă :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0 \qquad (VI, 1-8)$$

Este o extensiune a ecuației (VI, 1—6) pentru a cuprinde și procesele ireversibile care pot avea loc în ciclul Carnot.

După prima parte din enunțul dat de Carnot principiului II al termodinamicii, existența a două surse calorifice într-o mașină termică constituie o condiție necesară. Ea se bazează pe o vastă experiență, rezultată din funcționarea imensului număr de mașini termice construite în peste două secole de istorie a tehnicii mondiale. Acest fapt ne îndreptățește să dăm condiției amintite o formulare mai categorică : este imposibil să se construiască o mașină cu funcționare periodică, capabilă să consume căldura de la o sursă unică și să furnizeze un lucru echivalent. O asemenea mașină ar putea consuma direct căldura conținută în solul terestru, în oceane sau în atmosferă unde se află în cantități aproape inepuizabile și disponibilă ca și oxigenul din aer. Fără a contrazice principiul întîi, căci lucrul nu este creat din nimic, furnizînd însă energie fără plată, mașina ar constitui pentru omenire un adevărat perpetuum mobile. La propunerea lui Ostwald, această mașină a fost numită perpetuum mobile *de speța a doua*, înțelegînd că stă cu principiul II în același raport ca perpetuum mobile de *speța întîi*, cu principiul întîi. Și așa cum negarea posibilității creării unui perpetuum mobile de speța întîi constituia una din expresiile principiului întîi, tot astfel imposibilitatea existenței unui perpetumu mo-

bile de speţa a doua formează unul din enunţurile principiului II al termodinamicii, datorat lui Planck [1] şi Thomson.

Să generalizăm acum pentru un ciclu termodinamic oarecare, rezultatul (VI, 1—8) valabil pentru un ciclu Carnot. În acest scop să considerăm procesul ciclic $A\,C\,D\,E\,B\,F\,G\,H\,I\,A$, efectuat de un sistem omogen, trecînd prin diferite valori P, V, T: fig. VI —2. Să-l împărţim într-o mare mulţime de cicluri Carnot de dimensiuni foarte reduse $C\,L\,H\,K\,\ldots$ ducînd adiabatele $CI, DH, \ldots$ şi izotermele CK, DM, LH, ... La o împărţire şi dimensionare adecvată, suprafeţele $C\,D\,K, I\,H\,L\,\ldots$ reprezintă infiniţi mici de ordin superior şi pot fi neglijate faţă de suprafeţele $C\,K\,H\,L\,C\,\ldots$ iar curba $A\,C\,D\,E\,B\,F\,G\,H\,I\,A$ poate fi înlocuită prin conturul dinţat echivalent $A\,C\,K\,D\,\ldots\,B\,\ldots\,G\,N\,H\,L\,I\,A$. Pentru fiecare din ciclurile Carnot elementare, rezultate din împărţirea suprafeţei limitată de curba închisă $A\,C\,D\,E\,B\,F\,G\,H\,I\,A$, putem scrie o ecuaţie analoagă cu (VI, 1—8):

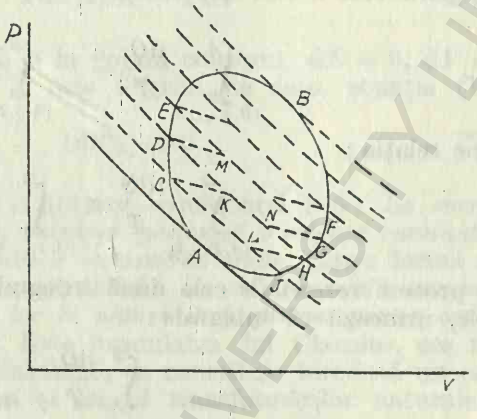


Fig. VI—2. — Împărţirea unei transformări ciclice în cicluri Carnot.

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \leqslant 0$$

iar pentru întregul proces ciclic, ţinînd seamă de sensurile de parcurs:

$$\Sigma\left(\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2}\right) \leqslant 0$$

Înlocuind suma printr-o integrală, rezultă:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leqslant 0 \qquad (VI, 1—9)$$

Să considerăm acum transformarea AB efectuată pe două căi: $A\,C\,D\,E\,B$ şi $A\,I\,H\,G\,F\,B$. Integrala (VI, 1—9) poate fi acum scrisă

[1] M. Planck, „Léçons de Thermodynamique", traducere din l. germană, Paris, 1913, p. 95.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sub forma :

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{A\,(AD\ldots B)}^{B} \frac{dQ}{T} + \int_{B\,(B,F,\ldots A)}^{A} \frac{dQ}{T} \leqslant 0$$

unde în paranteze a fost notat drumul de integrare. Cum :

$$\int_{B\,(B,F,\ldots A)}^{A} \frac{dQ}{T} = -\int_{A\,(A\ldots B)}^{B} \frac{dQ}{T}$$

se obține relația :

$$\int_{A\,(A,D,\ldots B)}^{B} \frac{dQ}{T} \leqslant \int_{A\,(A,I,\ldots B)}^{B} \frac{dQ}{T} \qquad (VI,1-10)$$

Pentru procese *reversibile* cele două integrale din (VI, 1 —19) fiind egale între ele, urmează că integrala :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \qquad (VI,1-11)$$

este independentă de drum și depinde numai de starea inițială A și finală B : este o funcție de starea sistemului, ca și E sau H. Această nouă funcție de stare a fost denumită de Clausius *entropie*; se notează cu S. Pentru o transformare a sistemului din starea A în starea B, pentru care într-un proces reversibil entropia ia valorile S_A, S_B se poate deci scrie :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leqslant S_B - S_A \qquad (VI,1-12)$$

Pentru transformări reversibile integrala (VI, 1—11), fiind independentă de drum, $dS = \frac{dQ}{T}$ este o diferențială totală exactă spre deosebire de dQ care este o cantitate foarte mică — un *diminutiv*. În general :

$$dS \geqslant \frac{dQ}{T} \qquad (VI,1-13)$$

semnul egalității revenind proceselor reversibile iar inegalitatea proceselor ireversibile. Într-o transformare adiabatică, $dQ = 0$ și în consecință :

$$dS \geqslant 0 \qquad (VI,1-14)$$

Variația de entropie pentru procesele ireversibile adiabatice fiind pozitivă, entropia sistemelor implicate în asemenea procese, crește deși lipsește aportul de căldură. Ecuația (VI, 1—13) poate fi privită ca altă expresie a principiului II.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a da o primă idee despre însemnătatea entropiei pentru determinarea sensului în care pot avea loc transformările naturale fizice și chimice, să înlocuim în (VI, 1—13) cantitatea elementară de căldură dQ prin expresia sa (IV, 2—1) dată de principiul întîi, cînd rezultă:

$$TdS \geqslant dE + PdV \qquad \text{(VI, 1—15)}$$

La energia totală constantă și la volum constant, $dE = 0$, $dV = 0$; presupunînd că temperatura T este diferită de zero, ecuația (VI, 1—15) devine:

$$(dS)_{E,V} \geqslant 0 \qquad \text{(VI, 1—16)}$$

Acest rezultat conduce la enunțarea următoarei legi: *La energie totală constantă și volum constant, entropia păstrează o valoare constantă în procesele reversibile, dar în procesele ireversibile crește.* Într-o formă mai categorică, legea poate fi enunțată astfel: *La energie totală constantă și la volum constant nu pot avea loc în natură decît procese pentru care entropia rămîne constantă sau crește.* Este formularea lui Clausius, cea mai utilă, a principiului II al termodinamicii; ea constituie totodată un criteriu indicativ privind posibilitatea și sensul transformărilor naturale fizice și chimice.

Procesele naturale sînt în general ireversibile și potrivit ecuației (VI, 1—16), desfășurarea lor, la energie totală constantă și volum constant, este însoțită de creșterea entropiei care tinde astfel spre o valoare *maximă*. Ea atinge această stare cînd sistemul ajunge, în evoluția sa, la starea de *echilibru*. În acest moment:

$$(dS)_{E,V} = 0 \qquad \text{(VI, 1—17)}$$

Principiul al doilea furnizează deci și un criteriu pentru starea de echilibru.

În marea majoritate a cazurilor interesează desfășurarea transformărilor la volum sau presiune constantă și temperatură constantă și mai rar la energie totală constantă și volum constant. Așa cum vom arăta însă într-unul din capitolele următoare, ecuația (VI, 1—16) poate fi transformată și adaptată cerințelor reale ale termodinamicii. Se pot obține astfel funcții mai adecvate decît (VI, 1—16) dar aceasta rămîne punct de plecare esențial în teoria evoluției și echilibrului sistemelor fizice și chimice.

Există însă și un sistem despre care s-ar putea spune că evoluează la energie totală constantă și volum constant: este Universul. Deoarece fenomenele naturale sînt în fapt ireversibile, Clausius a sintetizat cele două principii ale termodinamicii în faimoasa formulare: energia Universului rămîne constantă dar entropia Universului crește, tinzînd spre o valoare maximă. Dar odată cu atingerea acestei valori, Universul urmează să intre în stare de echilibru, de imobilitate, de uniformitate ... de moarte.

Această din urmă consecință, pe cît de spectaculoasă, pe atît de sumbră, a format obiectul a numeroase și pasionate discuții științifice și filosofice în a doua jumătate a secolului trecut. Cu timpul și-a tăiat însă drum tot mai sigur convingerea că extrapolarea legilor, valabile pentru sisteme naturale limitate, la întregul Univers, conceput ca sistem izolat, nu poate constitui un procedeu științific suficient de riguros pentru funda-

mentarea unei concluzii de o asemenea anvergură şi atît de ... tulburătoare. Cu timpul, peste toată acea agitaţie ştiinţifico-filozofică s-a aşternut voalul uitării.

Dar dacă extensiunea metodelor şi legilor din termodinamică pentru a prescrie soarta şi comportarea marelui sistem care este Universul, nu se justifică, aplicarea lor la sisteme microfizice, reprezentate prin molecule, este tot aşa de puţin îndreptăţită. Pentru a pune în evidenţă această din urmă restricţie, Maxwell a imaginat fiinţe microscopice capabile să opereze la nivel molecular. Aceste fiinţe demoniace — demonii lui Maxwell — aşezate la mijlocul unui recipient cilindric de gaz ar putea opri, cu ajutorul unor palete adecvate, moleculele gazului cu viteze mici şi ar lăsa să treacă în celălalt compartiment moleculele cu viteze de mişcare mari. Cum temperatura este funcţie crescătoare de viteza moleculelor [1], demonii ar reuşi să transfere căldura din compartimentul rece al gazului în compartimentul său cald. Cantitatea dQ de căldură transferată din primul compartiment fiind negativă ar urma:

$$(dS)_{E,V} \leqslant 0 \qquad \text{(VI, 1—18)}$$

Contrar cerinţelor ecuaţiei (VI, 1—16), entropia gazului s-ar micşora: în domeniul microfizic, la scară moleculară, principiul al doilea din termodinamică îşi poate pierde valabilitatea.

În urma acestor limitări, principiul al doilea îşi restrînge valabilitatea la sistemele finite cu care se operează curent în laborator şi în procesele industriale. În ciuda restricţiilor la care este supus, principiului II al termodinamicii îi rămîne un vast cîmp de aplicaţie ... pe măsura rosturilor pămîntenilor.

Un alt enunţ al principiului II a fost dat de Planck [2], considerînd în acest scop un gaz perfect. Dînd demonstraţiei sale un curs puţin diferit, că calculăm mai întîi entropia unui mol de gaz care ocupă volumul V la temperatura T. Pentru o cantitate elementară de căldură dQ, primită de sistem, volumul său încearcă o variaţie elementară dV. Conform principiului întîi, putem scrie:

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] dV$$

Deoarece $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V$ iar $P = \frac{RT}{V}$, rezultă:

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_V d\ln T + R d\ln V \qquad \text{(VI, 1—19)}$$

Integrînd, se obţine entropia unui gaz ideal:

$$S = \int \frac{dQ}{T} = C_V \ln T + R \ln V + S_{0V} \qquad \text{(VI, 1—20)}$$

S_{0V} fiind o constantă de integrare.

[1] Vol. II, 1, p. 26.

[2] M. Planck. „Léçons de Thermodynamique", traducere din l. germană, Paris, 1913, p. 96.

Urmînd aceeaşi cale dar plecînd de la ecuaţia:

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP$$

şi ştiind că pentru un gaz perfect $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$, se obţine o altă expresie a entropiei gazului:

$$S = C_P \ln T - R \ln P + S_{0P} \qquad (VI, 1-21)$$

Să presupunem acum că aceeaşi masă gazoasă se destinde ireversibil în vid. În acest caz, transformarea nefiind însoţită de efecte termice:

$$dQ = 0$$

şi la fel:

$$\frac{dQ}{T} = 0$$

Conform ecuaţiei (VI, 1—19) entropia gazului este însă:

$$S - S_{0V} = C_V \ln T + R \ln V' \qquad (VI, 1-22)$$

V' fiind volumul ocupat de gaz după destindere. Comparînd ultimele două relaţii, rezultă pentru procesul ireversibil:

$$S_{irev.} - S_{0V} > \frac{dQ}{T} \qquad (VI, 1-23)$$

Regăsim ecuaţia (VI, 1—12) care este una din expresiile principiului II.

Au fost propuse şi alte formulări ale principiului II care însă nu au o importanţă deosebită pentru dezvoltarea termodinamicii.

2. INTERPRETAREA MOLECULAR-STATISTICĂ A PRINCIPIULUI ENTROPIEI

Principiul II al termodinamicii şi entropia sînt un rezultat al comportării particulelor (molecule, atomi ...) care constituie sistemele fizice şi chimice. Pentru a degaja semnificarea lor cinetico-moleculară ne vom raporta la unele rezultate din teoria cinetică şi statistică a sistemelor, exprimate prin ecuaţii ale căror proprietăţi evocă mersul entropiei în desfăşurarea fenomenelor naturale.

O asemenea ecuaţie rezultă din funcţia [1]:

$$\mathcal{H} = \sum_i \int f_i(\boldsymbol{v}_i, t) \ln f_i(\boldsymbol{v}_i, t)\, d\boldsymbol{v}_i \qquad (VI, 2-1)$$

[1] Vol. II, 1, p. 125.

introdusă de Boltzmann, în care f_i este o funcție de distribuție a vitezelor $\boldsymbol{v}_i$ ale moleculelor unui gaz i dintr-un amestec gazos. Se poate arăta [1] că derivata acestei funcții în raport cu timpul, poate fi adusă sub forma :

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = -\frac{\pi}{2} \iiiint \ln \frac{f_i' f_j'}{f_i f_j} (f_i' f_j' - f_i f_j) g_{ij}\, b\, db\, d\boldsymbol{v}_i\, d\boldsymbol{v}_j \quad \text{(VI, 2—2)}$$

în care f_i, f_j, f_i', f_j' sînt funcții de distribuție iar semnificarea mărimilor g_{ij}, și b reiese din figura VI—3. Din expresia de sub semnul sumă rezultă

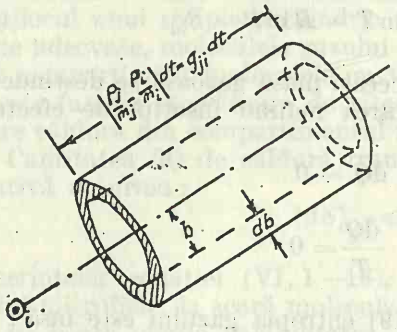


Fig. VI—3. — Semnificarea mărimilor g_{ij} și b.

că atît pentru $f_i' f_j' > f_i f_j$ cît și pentru $f_i' f_j' < f_i f_j$, derivata $\frac{d\mathcal{H}}{dt}$ este negativă și funcția $\mathcal{H}$ scade cu timpul. La echilibru, $f_i' f_j' - f_i f_j = 0$ și derivata $\frac{d\mathcal{H}}{dt}$ se anulează. Aceste propoziții formează așa-numita teoremă $\mathcal{H}$ a lui Boltzmann. Funcția $-\mathcal{H}$ are deci proprietățile entropiei. Mai mult, se poate arăta că ea poate fi identificată cu entropia.

În acest scop, să considerăm un gaz monoatomic singular pentru care funcția $\mathcal{H}$ este de forma :

$$\mathcal{H} = \int f(\boldsymbol{v}, t) \ln f(\boldsymbol{v})\, d\boldsymbol{v} \quad \text{(VI, 2—3)}$$

Funcția de distribuție f poate fi scrisă sub forma [2] :

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}}$$

în care u, v, w sînt componentele rectangulare ale vitezei $\boldsymbol{v}$, iar m masa unei particule. Introducînd-o în expresia funcției $\mathcal{H}$, se obține :

$$\mathcal{H} = \iiint f \ln\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} du\, dv\, dw - \frac{m}{2kT} \iiint (u^2 + v^2 + w^2) f\, du\, dv\, dw \quad \text{(VI, 2—4)}$$

$$= \ln\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \iiint f\, du\, dv\, dw - \frac{m}{2kT} \iiint (u^2 + v^2 + w^2) f\, du\, dv\, dw$$

[1] Vol. II, 1, p. 126.
[2] Vol. II, 1, p. 33.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Cele două integrale pot fi efectuate după metodele obișnuite dar se ajunge mai repede la rezultat observînd că prima integrală reprezintă normarea funcției f la unitate, iar a doua este egală cu viteza pătrată medie $\overline{c^2}$ a moleculelor. Cum aceasta este dată de relația [1]:

$$\overline{c^2} = \frac{3}{2}\alpha^2 = \frac{3kT}{m}$$

se obține rezultatul:

$$\mathcal{H} = \ln\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} - \frac{3}{2} = -\frac{3}{2}\ln T - C \qquad (VI, 2-5)$$

în care $\ln\left(\frac{m}{2\pi k}\right)^{3/2} - \frac{3}{2}$ au fost contopite într-o singură constantă C. Admițînd că numărul de particule din unitatea de volum este menținut constant, se poate scrie, conform legii gazelor, $P = \text{const.}\ T$. Deci:

$$\ln P - \ln T = \text{const.}$$

Adunînd această constantă la C, rezultă:

$$-\mathcal{H} = \frac{5}{2}\ln T - \ln P + A$$

A fiind o nouă constantă. Dar pentru un gaz perfect, $C_P = \frac{5}{2}R$ iar pentru $-\mathcal{H}R$ se obține:

$$-R\mathcal{H} = C_P \ln T - R\ln P + B \qquad (VI, 2-6)$$

Cu aproximația unei constante, ecuația (VI, 2—6) este perfect comparabilă cu (VI, 1—20).

O altă mărime care însumează proprietățile entropiei este probabilitatea de stare sau *probabilitatea termodinamică* W, care pentru un mol de gaz perfect, format din particule fără interacție, este dată de expresia [2]:

$$W = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

în care g_i reprezintă ponderea statistică (multiplicitatea de stare), iar N_i numărul de particule din celula i din spațiul fazelor. Ca și entropia, această mărime crește, tinzînd spre o valoare maximă pe care o atinge cînd

[1] Vol. II. 1, 36.
[2] Vol. II, 1, p. 195.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sistemul ajunge la echilibru. Între entropie și probabilitatea de stare trebuie să existe deci o strînsă corelație. Se poate arăta [1] că între entropia S și probabilitatea W a sistemului există relația:

$$S = k \ln W = k \ln N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \qquad \text{(VI, 2—7)}$$

în care k este constanta lui Boltzmann. Acest rezultat reprezintă faimoasa ecuație a lui Boltzmann care face legătură între termodinamică și mecanica statistică.

Pentru sistemele formate din particule cu interacție, Gibbs a introdus ansamblele, formate dintr-un mare număr $\mathcal{N}$ de sisteme [2]. În *ansamblul canonic* sistemele sînt *închise*. Dacă $E_1, E_2, \ldots$ este energia de care dispun $\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \ldots$ sisteme, numărul stărilor din ansamblu, Ω este dat de relația:

$$\Omega = \mathcal{N}! \prod \frac{g_i^{\mathcal{N}_i}}{\mathcal{N}_i!}$$

în care mărimile au semnificările cunoscute. Entropia $\mathcal{S}$ a ansamblului este dată de expresia:

$$\mathcal{S} = k \ln \Omega = k \ln \mathcal{N}! \prod \frac{g_i^{\mathcal{N}_i}}{\mathcal{N}_i!} \qquad \text{(VI, 2—8)}$$

asemănătoare cu (VI, 2—7). Sistemelor microfizice care compun ansamblul li se poate atribui o entropie medie $\tilde{S}$, definită prin relația:

$$\tilde{S} = \frac{\mathcal{S}}{\mathcal{N}} \qquad \text{(VI, 2—9)}$$

care, în statistica sistemelor formate din particule independente, corespunde entropiei medii a unei molecule.

Un ansamblu de sisteme *deschise* a fost numit de Gibbs *mare ansamblu canonic*. Vom însemna numărul total al sistemelor din ansamblu tot cu $\mathcal{N}$. Numărul particulelor N dintr-un sistem este acum variabil dar se poate defini un număr mediu $\tilde{N}$, cînd numărul total de particule din ansamblu este $\mathcal{N}\tilde{N}$. Într-un moment dat, ansamblul se prezintă ca o distribuție $\mathcal{N}_{N_i}$ de sisteme care au N_i particule în starea $i, \ldots, \mathcal{N}_{N_j}$ sisteme cu particule în starea $j \ldots$ Numărul modurilor care corespund la o distribuție este dat de expresia [3]:

$$\Omega = \prod_N \prod_i \frac{\mathcal{N}!}{\mathcal{N}_{N_i}!}$$

---

[1] Vol. II, 1, p. 198.
[2] Vol. II, 1, p. 236.
[3] Vol. II, 1, p. 291.

Distribuția se extinde la valorile numărului N cuprinse între 0 și $\tilde{N}$, pentru stările de energie i de la 0 la energia medie $\tilde{E}$ a sistemelor.

Importantă este formula entropiei medii $\tilde{S}$ a unui sistem din ansamblu :

$$\mathfrak{N}\tilde{S} = k \ln \Omega \qquad \text{(VI, 2—10)}$$

Ecuațiile (VI, 2—7) — (VI, 2—10) se aplică la fluide și îndeosebi la gaze caracterizate printr-un mare număr de stări microfizice care corespund aceleiași macrostări.

La solidele perfecte (la 0 K) particulele din rețea formează o distribuție unică, $W = 1$, și entropia sistemului este nulă. Din cauza imperfecțiunilor de rețea, alta este situația la solidele (rețelele) reale[1]. Imperfecțiunile constînd din goluri și atomi interstițiali, generează posibilități de distribuție a golurilor între nodurile reticulare și pozițiile interstițiale și prin aceasta rezultă mai multe posibilități de realizare a cristalului (stări microfizice). Probabilitatea de stare în raport cu golurile este dată de relația :

$$W^h = \frac{N^l!}{N^h!(N^l - N^h)!}$$

în care N^l este numărul total al nodurilor reticulare între care se pot distribui cele N^h goluri. La acestea corespunde entropia S^h :

$$S^h = k \ln W^h \qquad \text{(VI, 2—11)}$$

Tot astfel, dacă α este numărul pozițiilor interstițiale ce revin unei poziții nodale, probabilitatea de stare în raport cu numărul atomilor interstițiali devine :

$$W^i = \frac{(\alpha N^l)!}{N^i!(\alpha N^l - N^i)!}$$

La aceasta corespunde entropia :

$$S^i = k \ln W^i \qquad \text{(VI, 2—12)}$$

Entropia cristalului se poate obține prin însumarea celor două mărimi S^h și S^i. Aceste rezultate pot fi generalizate pentru cristale ionice de tipul $A^- C^+$, precum și pentru compușii de forma $A_m B_n$[2].

Alte expresii statistice ale entropiei vor fi menționate în capitolul VII.

3. TEMPERATURA TERMODINAMICĂ SAU ABSOLUTĂ

În § II, 2 și 3 au fost definite temperatura și scara empirică de temperatură, pe baza principiului zero al termodinamicii. Pe baza principiu-

[1] Vol. II, 1, p. 560.
[2] Vol. II, 1, p. 562.

lui II putem defini o scară „termodinamică" sau „absolută" de temperatură, independentă de natura substanței termometrice.

Pentru aceasta vom relua ecuația (VI, 1—7), după care randamentul η al unei mașini termice, pentru procese reversibile, este dat de relația:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Raportul:

$$f = \frac{Q_1}{Q_2} \qquad \text{(VI, 3—1)}$$

numit *raport calorific* este în legătură biunivocă cu randamentul:

$$\eta = 1 - \frac{1}{f} \qquad \text{(VI, 3—2)}$$

La valoarea maximă a randamentului ($\eta = 1$), raportul calorific f devine infinit; la valoarea sa minimă ($\eta = 0$), f ia valoarea unitate, $f = 1$. De acest raport calorific ne vom folosi în cele ce urmează.

Este ușor de văzut că între raportul calorific și temperatură există o relație simplă. În adevăr i se poate asocia fiecărei temperaturi un număr așa ca raportul dintre două astfel de numere să fie egal cu raportul calorific dintr-un ciclu Carnot desfășurat reversibil între cele două temperaturi:

$$\frac{T_0}{T} = \frac{Q(\vartheta_0)}{Q(\vartheta)} \qquad \text{(VI, 3—3)}$$

Această relație decurge din faptul că efectul unui astfel de ciclu nu depinde de drumul de transformare. Spre exemplu, unui proces care se desfășoară între temperaturile T_1 și T_3 îi corespunde un raport calorific $\frac{Q_1}{Q_3}$ egal cu suma $\frac{Q_1}{Q_2} + \frac{Q_2}{Q_3}$ care corespund proceselor ce se petrec între T_1 și T_2 și apoi între T_2 și T_3. Dacă $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{2}{1}$ și $\frac{Q_2}{Q_3} = \frac{2}{1}$, atunci $\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{4}{1}$.

Thomson (lord Kelvin) a emis ideea că șirul numerelor egale cu rapoartele calorifice, să fie utilizat pentru a întocmi o scară termometrică care ar avea o semnificare termodinamică, absolută. Există însă un număr nelimitat de asemenea șiruri care pot fi asociate aceluiași raport calorific. Astfel perechile 1—3, 5—15, 20—60, ... corespund aceluiași raport $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{3}$.

S-a convenit să se accepte scala care între temperatura de fuziune a apei și temperatura sa de fierbere, sub condiții normale de presiune, să constea din 100 de diviziuni. Prin aceasta se mențin punctele fixe care

stau la baza scalei Celsius și se stabilește unitatea în noua scală de temperatură. Însemnînd cu T_s temperatura absolută de fierbere a apei și cu T_0 temperatura sa de congelare, ecuația (VI, 3—3) devine :

$$\frac{T_0}{T_s} = \frac{T_0}{T_0 + 100} = \frac{Q(0°C)}{Q(100°C)}$$

Raportul calorific din partea dreaptă poate fi determinat dintr-un proces ciclic desfășurat între 0 și 100°C. Experiența arată că acesta este egal cu 0,732. Deci :

$$\frac{T_0}{T_0 + 100} = 0{,}732 \qquad \text{(VI, 3—4)}$$

de unde rezultă pentru punctul de congelare al apei temperatura absolută T_0 de 273,16°. Temperatura exprimată în această scală va fi notată în cele ce urmează cu T. Valorile numerice ale temperaturii absolute sînt denumite grade absolute sau grade K (grade Kelvin).

Se poate arăta că scala termodinamică de temperatură este identică cu scala gazului ideal așa că aceasta din urmă poate fi menținută pentru determinări practice de temperatură și calibrarea termometrelor. În acest scop se pleacă de la următoarea ecuație, care va fi fundamentată într-unul din capitolele următoare :

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(VI, 3—5)}$$

în care T este temperatura absolută. Pentru un gaz perfect $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ și ecuația devine :

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(VI, 3—6)}$$

Dar, la volum constant $\frac{\mathrm{d}P}{P} = \frac{\mathrm{d}T}{T}$ și în urma integrării rezultă :

$$\ln P = \ln T + \ln C \qquad \text{(VI, 3—7)}$$

C fiind o constantă de integrare. Rezultatul se mai poate pune sub forma :

$$P = CT \qquad \text{(VI, 3—8)}$$

Presiunea gazului ideal este deci proporțională cu temperatura absolută T. Această presiune este însă proporțională și cu temperatura $273{,}16 + t$ din scala gazului ideal [1]. Alegînd aceeași unitate în ambele scale, ele coincid, adică :

$$T = 273{,}16 + t \qquad \text{(VI, 3—9)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 19.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În legătură cu temperatura de zero absolut să observăm că raportul calorific, așa cum s-a arătat mai înainte, variază între 1 și infinit. În consecință :

$$1 < \frac{T_1}{T_2} < \infty \qquad \text{(VI,3—10)}$$

Între egalitatea a două temperaturi T_1 și T_2 și o diferență infinit de mare între ele sînt posibile toate treptele intermediare, dar temperaturi absolute de semn contrar nu există. Dacă T_1 este o temperatură finită, raportul $\frac{T_1}{T_2}$ poate lua valoarea ∞ numai cînd $T_2 = 0$. Invers, toate ciclurile Carnot reversibile care se desfășoară între 0 absolut și o temperatură superioară oarecare prezintă un raport $\frac{T_1}{T_2}$ infinit și randamentul η unitate. Temperatura de 0 absolut nu a fost realizată experimental și realizarea sa, așa cum vom arăta mai tîrziu, este principial imposibilă. S-a putut ajunge însă pînă la o diferență de o milionime de grad față de OK.

4. FORMULAREA PRINCIPIULUI II AL TERMODINAMICII DE CARATHÉODORY

În abordarea de mai înainte a principiului II al termodinamicii au fost prezentate formulări date acestui principiu de Carnot, Clausius, Planck. Ceea ce surprinde în metoda urmată este faptul că un principiu fundamental, care guvernează cele mai frecvent întîlnite sisteme fizico-chimice, în loc să fie dedus din fenomene care au loc în asemenea sisteme, cum ar fi firesc, formulările sale sînt legate de performanțele mașinilor termice! La sugestia lui Born, Carathéodory [1] a încercat să reformuleze principiul II în conformitate cu esența și generalitatea conținutului său. Teoria lui Carathéodory se compune din două părți : o teoremă pur matematică și un principiu, inspirat din caracteristicile universale ale proceselor ireversibile.

Un rol central în teoria lui Carathéodory revine ecuațiilor diferențiale lineare :

$$\mathrm{d}Q = X(x, y, z)\,\mathrm{d}x + Y(x, y, z)\,\mathrm{d}y + Z(x, y, z)\,\mathrm{d}z \quad \text{(VI, 4—1)}$$

numite *forme* sau *expresii diferențiale Pfaff*. Ecuația poate fi generalizată pentru orice număr de variabile independente. Pentru aplicații la termodinamică, cele trei variabile x, y, z pot reprezenta P, V, T, avansul de reacție, ... iar $\mathrm{d}Q$, o cantitate foarte mică de căldură. Orice punct (x, y, z) din spațiul tridimensional reprezintă o stare posibilă de echilibru a unui sistem termodinamic iar o curbă în acest spațiu reprezintă un proces reversibil posibil.

O ecuație diferențială de forma (VI, 4—1) aparține uneia din următoarele trei categorii :

---

[1] C. CARATHÉODORY, *Math. Ann.*, **67**, 355 (1902) ; *Sitzbor. Preuss Akad. Wiss. Phys. Math. Kl.* 39 (1925).

H. EYRING, D. HENDERSON, W. JOST, „Physical Chemistry I. Thermodynamics", New York-London, 1971, p. 613, capitolul întocmit de S. M. BLINDER.

— dQ este o diferențială totală exactă [1], adică există o funcție $F(x, y, z)$ care satisface condiția :

$$dQ = dF\ (x, y, z) \qquad \text{(VI, 4—2)}$$

Știm însă că dQ nu este diferențială ci diminutiv — o cantitate foarte mică.

— dQ este integrabilă, adică există o funcție $T(x, y, z)$ astfel că :

$$\frac{dQ}{T(x, y, z)} = dS(x, y, z) \qquad \text{(VI, 4—3)}$$

În acest caz funcția $T(x, y, z)$ este numită *factor* sau *numitor integrant*. Prin împărțirea cu $T(x, y, z)$, diminutivul dQ este transformat în diferențială totală a unei funcții $S(x, y, z)$.

— dQ nu este integrabilă : nu există un numitor de forma $T(x, y, z)$.

Ecuația diferențială :

$$dQ = 0 \qquad \text{(VI, 4—4)}$$

în care cantitatea dQ este dată de (VI, 4—1) formează *ecuația lui Pfaff*. Soluțiile sale sînt reprezentate prin curbe în spațiul x, y, z. Orice *curbă-soluție* corespunde la un proces adiabatic reversibil. Curbele soluții pot fi construite prin integrarea ecuației diferențiale. În general, există cel puțin o curbă-soluție [2] care unește două puncte din spațiul x, y, z.

Dacă dQ este integrabilă, nu orice pereche de puncte pot fi conectate printr-o curbă-soluție. Este consecința faptului că soluțiile unei ecuații integrabile Pfaff pot fi exprimate prin *soluții-suprafețe* :

$$S(x, y, z) = 0 \qquad \text{(VI, 4—5)}$$

obținute prin integrarea ecuației (VI, 4—3). Singurele soluții — curbe admisibile pentru (VI, 4—4) sînt cele ce se află în întregime pe o soluție-suprafață (VI, 4—5). Dacă expresia (VI, 4—1) este integrabilă, trebuie să existe puncte oricît de apropiate de un punct P care nu pot fi legate cu acesta printr-o curbă-soluție [3] a ecuației (VI, 4—4).

Inversarea acestui rezultat constituie teorema lui Carathéodory [3] care poate fi enunțată astfel : Dacă există puncte inaccesibile unei curbe-soluții a ecuației $dQ = 0$, oricît de apropiate de un punct P, atunci dQ posedă un factor integrant.

Conținutul fizic al principiului II a fost exprimat de Carathéodory prin următorul enunț : *Există stări ale unui sistem termodinamic care nu pot fi atinse prin nici un proces adiabatic care ar începe dintr-o stare de echilibru a sistemului, oricît de apropiate ar fi aceste stări de starea de echilibru.* Experiența lui Joule, pentru determinarea echivalentului mecanic al caloriei, poate ilustra principiul lui Carathéodory. În adevăr, lăsînd libere

[1] Condiția ca dQ să fie diferențială totală exactă : Apendice IV.
[2] Demonstrația : Apendice IV.
[3] Demonstrația : Apendice IV.

greutăţile e, e, de la o înălţime anumită, ele cad spontan, producînd o rotaţie a paletelor în calorimetrul adiabatic AB. Prin frecarea acestora de fluidul din calorimetru se produce căldură şi temperatura fluidului se ridică (fig. VI—4). Cînd greutăţile ajung la nivelul cel mai coborît sistemul intră

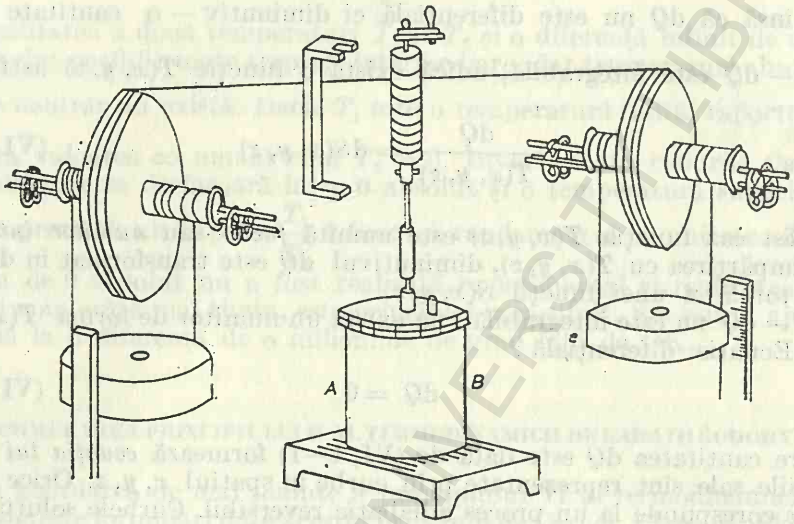


Fig. VI—4. — Experienţa lui Joule.

în echilibru. Procesul invers care ar consta din conversia spontană a căldurii în lucru, răcind fluidul şi ridicînd greutăţile este contrar oricărei experienţe şi poate fi privit ca proces imposibil. Deci, pentru o stare dată a sistemului, există stări vecine — în care fluidul s-ar răci puţin iar greutăţile s-ar ridica ceva mai sus — care nu sînt accesibile prin nici un proces adiabatic.

Din teorema lui Carathéodory rezultă că pentru efectele calorice asociate sistemelor există un factor integrant. În adevăr, după principiul lui Carathéodory există procese adiabatice inadmisibile între o stare de echilibru şi unele stări apropiate ale sistemului. Matematic, această proprietate se traduce prin existenţa unor puncte inaccesibile curbelor-soluţii. Dar atunci $\mathrm{d}Q$ posedă un factor integrant. Rămîne numai să se determine forma explicită a acestuia.

Pentru gazul ideal factorul integrant se poate determina fără referire explicită la principiul lui Carathéodory. Mai riguros, acelaşi rezultat se poate obţine fără a introduce noţiuni extratermodinamice cum este gazul ideal [1].

În cazul unui gaz ideal, să considerăm ecuaţia (IV, 2—7) care, pentru un mol de gaz şi în absenţa oricărei reacţii chimice devine :

$$\mathrm{d}Q = C_V\,\mathrm{d}T + RT\,\mathrm{d}\ln V \qquad \text{(VI, 4—6)}$$

[1] H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, op. cit., I, capitolul întocmit de S. M. Blinder, p. 632.

Se vede imediat că împărţind prin T, variabilele T şi V se separă. Deci $\frac{1}{T}$ este factor integrant pentru dQ. Ţinînd seamă de (VI, 1—19) rezultă :

$$dS = \frac{dQ}{T} \qquad \text{(VI, 4—7)}$$

Rezultatul obţinut pentru un gaz ideal are valabilitate generală şi poate fi aplicat la oricare sistem termodinamic. În adevăr, să considerăm un asemenea sistem, să introducem în interiorul său un termometru cu gaz ideal şi să izolăm totul printr-o incintă adiabatică. În asemenea condiţii unica transformare care poate avea loc constă din schimb de căldură între sistemul iniţial şi termometru. Pentru un proces elementar, se poate scrie :

$$dQ + dQ' = 0 \qquad \text{(VI, 4—8)}$$

unde dQ (care se referă la sistemul iniţial) este o cantitate dată de o expresie la fel cu (VI, 4—1) iar dQ' (referitoare la termometru) este cantitate dată de (VI, 4—6). Împărţind prin T, temperatura finală de echilibru a întregului sistem, se obţine :

$$\frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} = 0 \qquad \text{(VI, 4—9)}$$

Conform însă ecuaţiei (VI, 4—7), $\frac{dQ'}{T}$ este diferenţială totală exactă pentru că se referă la un gaz ideal ; notînd-o prin dS', rezultă :

$$\frac{dQ'}{T} = -dS' \qquad \text{(VI, 4—10)}$$

Deci şi $\frac{dQ}{T}$ este o diferenţială totală exactă care poate fi notată prin dS. Astfel în perfect acord cu teorema lui Carathéodory, oricare sistem termodinamic admite un factor integrant iar ecuaţia (VI, 4—7) se aplică oricărui sistem termodinamic. Regăsim astfel rezultatul (VI, 1—13) pentru procese reversibile. Pentru procese adiabatice reversibile, $dQ = 0$ şi din (VI, 4—7) rezultă că $dS = 0$ iar entropia păstrează o valoare constantă ; variaţia sa ΔS între două stări A şi B este deci nulă :

$$\Delta S = 0 \qquad \text{(VI, 4—11)}$$

Teoria lui Carathéodory permite de asemenea determinarea sensului variaţiilor de entropie în procesele ireversibile. Pentru aceasta să observăm că varietatea de stări mutual accesibile prin procese adiabatice reversibile se găsesc pe o suprafaţă izentropică :

$$S(x, y, z) = \text{const.} \qquad \text{(VI, 4—12)}$$

care corespunde unei soluții-suprafețe (VI, 4—5) a ecuației Pfaff. Cînd constanta din (VI, 4—12) trece printr-un domeniu continuu de valori, se definește o familie de suprafețe izentropice. Deoarece entropia este o funcție biunivocă de stare, aceste suprafețe nu se intersectează și printr-un

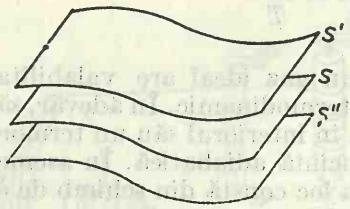


Fig. VI—5. — Familie de suprafețe ordonate monoton.

punct (x, y, z) trebuie să treacă numai o suprafață izentropică. Asemenea suprafețe-soluții neintersectabile nu pot rezulta dintr-o ecuație Pfaff neintegrabilă.

În virtutea continuității, suprafețele familiei (VI, 4—12) trebuie să fie ordonate monoton și entropia poate lua valori fie numai crescătoare, fie numai descrescătoare: fig. VI—5. Dacă pe suprafața S entropia are valoarea S, iar pe suprafața foarte apropiată S', valoarea $S + \mathrm{d}S$, pe suprafața S'' îi revine valoarea $S - \mathrm{d}S$. În consecință, toate suprafețele apropiate de tipul S′ trebuie să se afle de o parte a suprafeței S, iar cele de tip S'', de cealaltă parte. Se ajunge astfel la *principiul variației monotone a entropiei*: *În procesele adiabatice ireversibile, entropia trebuie sau să crească totdeauna, sau totdeauna să descrească.* Pentru a decide între cele două posibilități, urmează să se facă apel la experiență. Este suficient să se cunoască ΔS pentru un singur proces adiabatic ireversibil pentru a stabili principiul general corespunzător. Ca proces ireversibil tipic se prezintă trecerea căldurii de pe un corp cald pe altul rece. Dacă Q este cantitatea de căldură care, de la temperatura superioară T_2, trece de pe corpul cald pe cel rece, la temperatura inferioară T_1, variația de entropie ΔS devine:

$$\Delta S = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0 \qquad \text{(VI, 4—13)}$$

În consecință, pentru procese adiabatice ireversibile, variația de entropie ΔS, satisface condiția:

$$\Delta S > 0 \qquad \text{(VI, 4—14)}$$

Este expresia principiului universal al creșterii entropiei în procesele adiabatice ireversibile.

Reunind expresiile (VI, 4—11) și (VI, 4—14) rezultă:

$$\Delta S \geqslant 0 \qquad \text{(VI, 4—15)}$$

formulare identică cu (VI, 1—16).

Din cele expuse mai sus s-a putut vedea că principiul lui Carathéodory duce mai direct și mai eficient la principiul entropiei. Astfel, acest principiu joacă, în fundamentarea principiului II al termodinamicii, rolul care revine principiului lui Hamilton în mecanică sau principiului lui Fermat în optică.

Capitolul VII

CALCULUL VARIAȚIILOR DE ENTROPIE

Entropia intervine frecvent în funcțiile care își găsesc o largă aplicare la studiul termodinamic al echilibrului chimic și afinității chimice. Familiarizarea cu această noțiune abstractă formează o condiție necesară pentru abordarea cu succes a termodinamicii și îndeosebi a termodinamicii chimice. Dar calea cea mai sigură pentru aceasta o deschide cunoașterea metodelor de calcul a variațiilor de entropie. Este tocmai obiectul acestui capitol.

Punctul de plecare îl formează ecuația :

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q_{\text{rev.}}}{T}$$

care dă variația elementară de entropie datorată absorbției sau degajării *reversibile* a cantității elementare de căldură $\mathrm{d}Q_{\text{rev.}}$. La o transformare finită din starea A în starea B, variația de entropie $\Delta S = S_B - S_A$ se obține integrînd expresia precedentă între cele două stări :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q_{\text{rev.}}}{T}$$

Ca orice funcție de stare entropia și variația sa depind de temperatură, și presiunea sau volumul sistemelor iar cînd au loc și reacții chimice, și de avansul acestora.

1. VARIAȚIA ENTROPIEI CU TEMPERATURA, PRESIUNEA, VOLUMUL

Prin expresii deosebit de simple este dată variația de entropie pentru procesele care au loc la temperatură constantă. În acest caz :

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev.}}}{T} \qquad \text{(VII, 1—1)}$$

$Q_{\text{rev.}}$ fiind cantitatea de căldură care însoțește procesul pentru un mol de substanță. Ca procese reversibile care au loc la temperatură constantă pot fi menționate schimbările de stare : topirea (fuziunea), vaporizarea transformările alotrope, ... În caz că schimbarea de stare se petrece la presiune constantă, cantitatea de căldură $Q_{\text{rev.}}$ devine egală cu variația de entalpie ΔH corespunzătoare, numită respectiv entalpie (căldură) de

fuziune (topire), de vaporizare, ... Se obţine astfel valoarea numerică a variaţiei de entropie pentru temperatura schimbării de stare. Fie spre exemplu, procesul de topire :

$$NaCl(s) \rightarrow NaCl(l). \qquad {}_f\Delta H_{1\,073} = 6\,690 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad \text{(I)}$$

Temperatura de topire a clorurii de sodiu fiind 1073 K, din ecuaţia (VII, 1—1) rezultă :

$${}_f\Delta S_{1\,073} = \frac{6\,690}{1\,073} = 6{,}24 \text{ cal} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6,24 cal · grd^{-1} · mol^{-1} este variaţia molară de entropie la fuziunea clorurii de sodiu [1].

Cu mult mai mari sînt variaţiile de entropie la vaporizare [2] şi sublimare. Astfel pentru procesele :

$$NaCl(l) \rightarrow NaCl(g) \qquad {}_v\Delta H_{1\,073} = 45\,300 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad \text{(II)}$$

$$NaCl(s) \rightarrow NaCl(g) \qquad {}_s\Delta H_{1\,073} = 92\,000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad \text{(III)}$$

se obţin pentru variaţiile de entropie, valorile 42,22 şi 48,4 cal · mol^{-1} · grd^{-1}. Adunînd ecuaţiile chimice (I) şi (II) se obţine ecuaţia (III). La această operaţie corespunde următoarea relaţie între valorile variaţiilor de entropie :

$${}_s\Delta S_{1\,073} = {}_f\Delta S_{1\,073} + {}_v\Delta S_{1\,073}$$

pe care datele numerice amintite o verifică ireproşabil. Ca şi variaţiile celorlalte funcţii de stare (ΔE, ΔH, ...), variaţia de entropie depinde numai de starea iniţială şi finală a sistemului şi este independentă de transformările intermediare.

Aşa cum reiese din tabloul VII — 1, variaţia de entropie la fuziunea halogenurilor alcaline se menţine aproape constantă, aproximativ 6 cal · mol^{-1} · grd^{-1}.

Conform regulii lui Trouton[3] şi variaţia de entropie la fierbere păstrează, pentru lichidele normale, o valoare constantă, cuprinsă între 20 şi 23 cal · mol^{-1} · grd^{-1} :

$${}_v\Delta S_{T_b} = \frac{\Delta H_{T_b}}{T_b} \sim 20 - 23 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1} \qquad \text{(VII, 1—2)}$$

unde T_b reprezintă temperatura de fierbere. Raportînd variaţia de entropie la un atom-gram, regula lui Trouton se poate extinde şi la lichidele ionice (halogenurile alcaline topite)[4].

---

[1] Pentru date privind variaţia entropiei de fuziune : E. A. Moelwyn, —Hughes, „Physical Chemistry", London, New York, Paris, 1957, p. 267.

[2] Pentru numeroase valori ale entropiei de vaporizare : E. A. Moelwyn-Hughes, op. cit., p. 270.

[3] Vol. II, 1, p. 750.

[4] G. Janz, op. cit., p. 94.

Entropia și variațiile de entropie depind însă, în general, de temperatură. Pentru a determina această dependență, pentru sisteme monocomponente, să reluăm ecuațiile (IV, 2—5) și (IV, 2—6) în care să înlocuim $dQ_{rev.}$ prin produsul TdS, cînd rezultă :

TABLOUL VII—1

Entalpiile și entropiile de fuziune ale unor halogenuri alcaline [1]

Halogenura	T_f, K	$_f\Delta H_T$, cal·mol^{-1}	$_f\Delta S_T$, cal·mol^{-1}·grd^{-1}
NaF	1 268	8 030	6,20
NaCl	1 073	6 690	6,24
NaBr	1 020	6 240	6,12
NaI	933	5 640	6,04
KF	1 131	6 750	5,97
KCl	1 043	6 340	6,08
KBr	1 007	6 100	6,06
KI	954	574	6,02
RbF	1 068	6 150	5,76
RbCl	995	5 670	5,70
RbBr	965	5 570	5,77
RbI	920	5 270	5,73
CsF	986	5 190	5,32
CsCl	918	4 840	5,27
CsBr	909	5 640	6,20
CsI	899	5 640	6,27

$$TdS = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \qquad \text{(VII, 1—3)}$$

$$TdS = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP \qquad \text{(VII, 1—4)}$$

Împărțind prima ecuație prin dT și menținînd volumul constant ($dV = 0$), se obține relația :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \qquad \text{(VII, 1—5)}$$

Procedînd la fel cu a doua ecuație dar menținînd constantă presiunea ($dP = 0$), rezultă :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \qquad \text{(VII, 1—6)}$$

[1] G. Janz, „Molten Salts Handbook", New York, London, 1967, p. 184.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru o variație de temperatură de la T_1 la T_2, se obțin, din ultimele două ecuații, relațiile :

$$\Delta S_V = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} \mathrm{d}T, \quad \text{pentru transformări izocore} \qquad (\text{VII}, 1-7)$$

$$\Delta S_P = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} \mathrm{d}T, \quad \text{" " izobare} \qquad (\text{VII}, 1-8)$$

Dacă se cunosc capacitățile calorifice C_V și C_P în funcție de temperatură, se pot obține, prin integrare, expresiile sau valorile variațiilor de entropie ΔS_V și ΔS_P. Integrarea se poate efectua analitic, cînd se cunoaște expresia analitică a dependenței de temperatură a capacităților calorifice sau grafic, cînd sînt date valorile numerice ale acestora pentru mai multe temperaturi cuprinse în intervalul T_1, T_2.

Spre exemplu, variația de entropie ΔS_V a unui solid a cărui capacitate calorifică C_V urmează ecuația lui Einstein[1] este dată de integrala :

$$\Delta S_V = 3R \int_{T_1}^{T_2} \frac{\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{\frac{\theta_v}{T}}}{T(\mathrm{e}^{\frac{\theta_v}{T}} - 1)^2} \mathrm{d}T \qquad (\text{VII}, 1-9)$$

în care θ_v este temperatura caracteristică de vibrație a particulei în rețeaua cristalină. Integrarea se poate efectua deosebit de ușor cînd capacitatea calorifică, în funcție de temperatură, este reprezentată prin polinoame, cum este cazul pentru gazele din tabloul IV—1. Spre exemplu, capacitatea calorifică a dioxidului de carbon fiind dată de ecuația :

$$C_P = 6{,}85 + 8{,}533 \times 10^{-3}\, T - 2{,}475 \times 10^{-6}\, T^2$$

variația de entropie ΔS_p între temperaturile T_1 și T_2 devine :

$$\Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{6{,}85}{T} + 8{,}533 \times 10^{-3} - 2{,}475 \times 10^{-6} T\right) \mathrm{d}T = 6{,}85 \ln \frac{T_2}{T_1} +$$

$$+ 8{,}533 \times 10^{-3} (T_2 - T_1) - 1{,}2375 \times 10^{-6} (T_2^2 - T_1^2) \qquad (\text{VII}, 1-10)$$

În intervale de temperatură T_1, T_2 suficient de înguste, capacitățile calorifice C_V și C_P pot fi considerate constante. În acest caz variațiilor de entropie ΔS_V și ΔS_P le revin expresiile :

$$\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_P = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

[1] Vol. II, 1, p. 534, ecuația (XXII, 6—156).

Pentru a deduce expresia variației de entropie cu presiunea, să reluăm ecuația (IV, 2—1) în care, înlocuind $dQ_{rev.}$ prin $T\,dS$, rezultă:

$$T\,dS = dE + P\,dV \qquad \text{(VII, 1—11)}$$

Să înlocuim diferențialele dE și dV prin expresii desfășurate, în funcție de P și T:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T dP \qquad \text{(VII, 1—12)}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \qquad \text{(VII, 1—13)}$$

Introducîndu-le în ecuația (VII, 1—11), aceasta devine:

$$T\,dS = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP \qquad \text{(VII, 1—14)}$$

De aici rezultă imediat:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Derivînd prima din aceste ecuații în raport cu P iar a doua în raport cu T, se obține succesiv:

$$T\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial P} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + T\frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial P \partial T} + P\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}$$

Deoarece rezultatele nu depind de ordinea derivării, din ultimele ecuații rezultă:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(VII, 1—15)}$$

Pentru o transformare izotermă, de la presiunea P_1 la P_2, se obține ΔS_T:

$$\Delta S_T = -\int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \qquad \text{(VII, 1—16)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul unui gaz perfect, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{T}$ și în urma integrării rezultă :

$$\Delta S_T = R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Înlocuind în (IV, 2—2) $\mathrm{d}Q_{\text{rev.}}$ prin $T\,\mathrm{d}S$, se obține ecuația :

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}P \qquad \text{(VII, 1—17)}$$

Procedînd ca și la tratarea ecuației (VII, 1—11), variabilele fiind însă acum T și V, rezultă :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(VII, 1—18)}$$

Pentru o transformare izotermă de la volumul V_1 la volumul V_2, variația de entropie ΔS_T devine :

$$\Delta S_T = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \qquad \text{(VII, 1—19)}$$

Spre exemplu, pentru un fluid care ascultă de ecuația lui van der Waals :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

Variația de entropie pentru o dilatare a fluidului de la volumul V_1 la V_2 ia valoarea :

$$\Delta S_T = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V-b} = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$

Pentru a stabili formule generale, cînd în afară de temperatură variază simultan fie volumul, fie presiunea, vom considera expresiile :

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \qquad \text{(VII, 1—20)}$$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \qquad \text{(VII, 1—21)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ţinînd seamă de ecuaţiile (VII, 1—5), (VII, 1—6), (VII, 1—15) şi (VII, 1—18), se obţin relaţiile :

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \qquad \text{(VII, 1—22)}$$

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \qquad \text{(VII, 1—23)}$$

Pentru transformări finite rezultă :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \qquad \text{(VII, 1—24)}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \qquad \text{(VII, 1—25)}$$

Ecuaţia (VII, 1—24) poate fi obţinută, de asemenea, însumînd ecuaţiile (VII, 1—7) şi (VII, 1—18) iar ecuaţia (VII, 1—25), însumînd ecuaţiile (VII, 1—8) şi (VII, 1—16).

2. ECUAŢII TERMODINAMICE DE STARE. APLICAŢII LA CAPACITĂŢILE CALORIFICE

Aşa cum se ştie, o ecuaţie de stare este reprezentată printr-o relaţie între presiunea, temperatura şi volumul unui sistem. Ecuaţii termodinamice de stare se pot obţine din ecuaţiile (VII, 1—3) şi (VII, 1—4). Din (VII, 1—3) rezultă imediat :

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(VII, 2—1)}$$

Ţinînd seamă de (VII, 1—18), acest rezultat devine :

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(VII, 2—2)}$$

Tot astfel, din (VII, 1—4) se obţine :

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \qquad \text{(VII, 2—3)}$$

Înlocuind derivata $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ prin expresia sa din (VII, 1—15) rezultă :

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \qquad \text{(VII, 2—4)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Expresiile (VII, 2—2) și (VII, 2—4) formează două ecuații termodinamice de stare. De ultima ne-am folosit anticipat [1].

Anterior [2] a fost dedusă ecuația:

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(VII, 2—5)}$$

Ținînd seamă de (VII, 2—2), rezultă:

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(VII, 2—6)}$$

Derivata $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ poate fi înlocuită convenabil cu ajutorul expresiei (VII, 1—13), din care rezultă:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

Diferența $C_P - C_V$ devine, astfel:

$$C_P - C_V = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \qquad \text{(VII, 2—7)}$$

În locul derivatelor $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ și $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ este preferabil să se introducă coeficienții de dilatare α și de compresibilitate [3] β, cînd ecuația (VII, 2—7) devine:

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 V}{\beta} T \qquad \text{(VII, 2—8)}$$

Este o relație frecvent utilizată pentru a calcula una din capacitățile calorifice cînd se cunosc valorile celeilalte.

Capacitățile calorifice C_V și C_P depind într-o oarecare măsură de presiune. Pentru a evalua dependența capacității calorifice C_V de volum, vom deriva ecuația (VII, 1—5) în raport cu volumul iar ecuația (VII, 1—18) în raport cu temperatura. Rezultatul fiind același, independent de ordinea de derivare, se obține relația:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \qquad \text{(VII, 2—9)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 354, ecuația (XV, 3—4),
[2] Vol. II, 1, p. 252, ecuația (VIII, 1—14).
[3] Vol. II., 1, p. 253, ecuațiile (VIII, 1—19) și (VIII, 1—20),

BCU IAȘI - CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

Derivînd ecuația (VII, 1—6) în raport cu presiunea P, iar ecuația (VII, 1—15) în raport cu temperatura, rezultă ecuația :

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -\,T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \qquad \text{(VII, 2—10)}$$

La temperaturi de cîteva zeci de grade K, variația capacității calorifice C_V cu volumul, așa cum reiese din tabloul VII —2, este redusă [1]. Izotermele capacității calorifice în funcție de volum prezintă maxime.

TABLOUL VII—2

Variația capacității calorifice C_V cu volumul pentru H_2 la cîteva temperaturi

V, l·mol^{-1} / T, K	2,67	4,80	16,95	17,20	22,30	34,5	36,2
35	3,20	3,40	cca4,5	cca4,0	3,32	3,39	3,36
37,5	3,19	3,15	3,50	3,50	3,32	3,32	3,13
40	3,18	3,28	3,39	3,39	3,29	—	—
45	3,14	3,30	3,30	3,30	3,28	—	—

Între 10 și 90°C, capacitatea calorifică C_P în funcție de presiune, poate fi redată prin formula empirică :

$$C_P = A + B(P - 1) \qquad \text{(VII, 2—11)}$$

în care A este capacitatea calorifică C_P la 1 atm, iar B, creșterea sa la mărirea presiunii cu 1 atm. Pentru cîteva gaze, constantele A și B sînt redate în tabloul VII—3.

Tabloul VII—3

Constantele A, B pentru cîteva gaze [2]

	H_2	N_2	CH_4	C_2H_4
A(C_P la 1 atm)	6,84	6,29	9,48	11,22
B(creștere la 1 atm)	1,0267	0,0151	0,0555	0,0449

Datele sînt valabile pentru presiuni pînă la 45 atm.

3. VARIAȚIA DE ENTROPIE ÎN REACȚII CHIMICE

Variația de entropie, în cazurile în care are loc o reacție chimică de forma :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

[1] A. Eucken, *Verh. d. D. Phys. Ges.* **18**, 3 (1916).

[2] S. Lussana, *Il nuove Cimento* (3), **36**, 5, 70, 130 (1894) ; (4) **2**, 327 (1895) ; **3**, 92(1896) ; **6**, 81, (1897) ; **7**, 61, 365 (1895) ; **10**, 192(1905) **16**, 456 (1908).

este dată de expresia generală :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, n_1, n_2, \ldots n_1', n_2', \ldots} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_1, n_2, \ldots n_1', n_2', \ldots} dV +$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_1'}\right)_{T, V, n_2', n_3', \ldots} dn_1' + \ldots - \left[\left(\frac{\partial S}{\partial n_1}\right)_{T, V, n_2, n_3 \ldots} dn_1 + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial S}{\partial n_2}\right)_{T, V, n_1, n_3 \ldots} dn_2 + \ldots \right]$$

în care dn_1', dn_2', ... reprezintă cantităţile elementare (în moli) din corpurile A_1', A_2', ... rezultate din reacţie iar dn_1, dn_2, ... cantităţile corespunzătoare care au intrat în reacţie. La temperatură şi volum constant ($dT = 0$, $dV = 0$) expresia devine :

$$dS = \bar{S}_1' dn_1' + \bar{S}_2' dn_2' + \ldots - (\bar{S}_1 dn_1 + \bar{S}_2 dn_2 + \ldots) =$$

$$= \sum \bar{S}_i' dn_i' - \sum \bar{S}_i dn_i \qquad \text{(VII, 3—1)}$$

Ţinînd seamă de condiţia (I, 5—2) se obţine rezultatul :

$$dS = (\sum \nu_i' \bar{S}_i' - \sum \nu_i \bar{S}_i) d\lambda \qquad \text{(VII, 3—2)}$$

sau :

$$\Delta S = \frac{\partial S}{\partial \lambda} = \sum \nu_i' \bar{S}_i' - \sum \nu_i \bar{S}_i \qquad \text{(VII, 3—3)}$$

Este expresia variaţiei stoechiometrice de entropie, la temperatură şi volum constante.

O expresie identică se obţine cînd se aleg ca variabile independente, în afară de n, n', presiunea şi temperatura. Atunci însă ΔS reprezintă variaţia stoechiometrică de entropie la temperatură şi presiune constante.

Alte expresii ale variaţiei de entropie pot fi deduse din ecuaţia fundamentală (VI, 1—15) :

$$T\, dS \geqslant dE + P\, dV \qquad \text{(VII, 3—4)}$$

Alegînd ca variabile independente T, P şi numărul de molecule n_1, n_2, ..., se poate scrie :

$$T\, dS \geqslant \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P, n_1 \ldots} + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{P, n_1 \ldots}\right] dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T, n_1 \ldots} + \right.$$

$$\left. + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_1 \ldots}\right] dP + \left(\frac{\partial E}{\partial n_1'}\right)_{T, P, n_1 \ldots} dn_1' + \ldots + P \left(\frac{\partial V}{\partial n_1'}\right)_{P, T, n_2} dn_1' + \ldots$$

sau :

$$T\, dS \geqslant \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P, n_1 \ldots} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_1 \ldots}\right] dT +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T, n_1 \ldots} + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_1 \ldots}\right] dP + \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + P \frac{\partial V}{\partial \lambda} d\lambda \qquad \text{(VII, 3—5)}$$

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

La temperatură și presiune constante, rezultă :

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} \geqslant \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + P\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} \qquad \text{(VII, 3—6)}$$

Ținînd seama de semnificarea derivatelor în raport cu λ, se obține expresia :

$$T\Delta S_i \geqslant \Delta E + P\,\Delta V \qquad \text{(VII, 3—7)}$$

Din compararea expresiilor (VII, 3—4) și (VII, 3—7) rezultă că Δ se prezintă ca operator pentru transformări stoechiometrice.

Tratînd în același fel ecuația :

$$T\,\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}P$$

se obține expresia :

$$T\,\Delta S \geqslant \Delta H - V\Delta P \qquad \text{(VII, 3—8)}$$

Ca variabile independente se aleg acum temperatura și volumul.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VIII

POTENȚIALE TERMODINAMICE

Ecuația (VI, 1—16) formează un criteriu privind sensul desfășurării proceselor naturale și starea de echilibru numai pentru sistemele care evoluează la energie internă constantă și la volum constant. Sistemele frecvent întîlnite evoluează însă fie la temperatură constantă și volum constant, fie la temperatură și presiune constantă. De aici necesitatea de a înlocui ecuația (VI, 1—16) prin ecuații adaptate acestor condiții practice de transformare. Această cerință este îndeplinită de funcțiile (potențialele) termodinamice a căror cunoaștere formează obiectul acestui capitol.

1. ENERGIA LIBERĂ ȘI ENTALPIA LIBERĂ

Pentru formularea unui prim criteriu privind sensul transformărilor fizice și chimice, precum și echilibrul fizico-chimic, vom pleca de la ecuația fundamentală (VI, 1—15), pe care o vom scrie sub forma:

$$-P\mathrm{d}V \geqslant \mathrm{d}E - T\mathrm{d}S \qquad \text{(VIII, 1—1)}$$

în care semnul inegalității caracterizează procesele naturale ireversibile iar semnul egalității convine proceselor reversibile. Dacă temperatura este menținută constantă, $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}(ST)$ și ecuația (VIII, 1—1) devine:

$$-P\mathrm{d}V \geqslant \mathrm{d}(E - ST)_T \qquad \text{(VIII, 1—2)}$$

Expresia $E - ST$ a fost numită de Helmholtz[1] *energie liberă*; se notează obișnuit cu F. Deci:

$$F = E - ST \qquad \text{(VIII, 1—3)}$$

Semnificarea fizică a energiei libere reiese nemijlocit din ecuația (VIII, 1—2). Astfel, lucrul $P\,\mathrm{d}V$, furnizat de sistem într-o transformare elementară ireversibilă este mai mic decît diminuția energiei libere. El are valoare maximă, cînd transformarea este reversibilă iar în acest caz, valoarea sa este egală cu diminuția energiei libere, adică:

$$(P\mathrm{d}V)_{\max} = -\,\mathrm{d}(E - ST)_T = -\mathrm{d}F$$

Cînd energia w furnizată de sistem nu se reduce la lucrul de dilatare $P\mathrm{d}V$ ecuația precedentă devine:

$$(\mathrm{d}w)_{\max} = -\mathrm{d}(E - ST)_T = -\,\mathrm{d}F \qquad \text{(VIII, 1—4)}$$

---

[1] H. v. HELMHOLTZ, „Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge", in *Ostwalds Klassiker* nr. 124, Leipzig, 1902.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru o transformare între două stări în care F trece de la F_1 la F_2, variația energiei libere se obține integrînd ecuația precedentă :

$$w_{max} = -(F_2 - F_1) = F_1 - F_2$$

Scăderea energiei libere este deci egală cu lucrul maxim furnizat de sistem în exterior.

La volum constant, $dV = 0$ și din ecuațiile (VIII, 1—2) și (VIII, 1—3) rezultă :

$$(dF)_{T,V} \leqslant 0 \qquad \text{(VIII, 1—5)}$$

Conform acestui rezultat, la temperatură și volum constante, nu pot avea loc spontan decît transformări pentru care energia liberă a sistemului scade. La echilibru, transformările elementare devin reversibile și în consecință :

$$(dF)_{T,V} = 0 \qquad \text{(VIII, 1—6)}$$

Energia liberă a unui sistem în echilibru atinge astfel valoarea sa minimă. Ecuația (VIII, 1—5) reprezintă condiția de echilibru, fizic sau chimic, pentru o evoluție a sistemului la temperatură și volum constante.

Energia liberă F poate fi concepută ca diferența dintre *energia* internă E a sistemului și energia sa ST, numită *energie legată*. Variația elementară a acesteia la temperatură constantă fiind egală cu TdS, din ecuațiile (VI, 1—5) și (IV, 2—1) rezultă :

$$d(ST)_T \geqslant dQ \qquad \text{(VIII, 1—7)}$$

Variația izotermă a energiei legate este deci egală cu cantitatea minimă de căldură asociată transformării considerate.

Ca și energia totală și entropia, energia liberă F este o funcție de stare iar dF este o diferențială totală exactă. În cazul general, cînd are loc și o reacție chimică, dF devine :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \qquad \text{(VIII, 1—8)}$$

unde λ reprezintă avansul de reacție.

Majoritatea transformărilor fizice și chimice se desfășoară la temperatură și presiune constante. Numai un număr restrîns de transformări, care se petrec în medii condensate (lichide sau solide), au loc la temperatură și volum constante. Pentru a deduce criteriul privind sensul transformărilor fizice și chimice care se petrec la temperatură și presiune constante, vom considera ecuația (IV, 2—2) în care $dQ \leqslant TdS$; deci :

$$TdS \geqslant dH - VdP \qquad \text{(VIII, 1—9)}$$

Această relație mai poate fi scrisă sub forma :

$$VdP \geqslant d(H - TS)_T \qquad \text{(VIII, 1—10)}$$

Funcția $H - ST$ a fost introdusă de Gibbs[1] sub denumirea de potențial termodinamic. Notînd-o cu G, se poate scrie:

$$G = H - ST \qquad \text{(VIII, 1—11)}$$

Comparînd relațiile (VIII, 1—3) și (VIII, 1—11) se vede că între F și G există aceeași legătură ca între E și H. Pentru a releva această legătură vom numi funcția G, *entalpie liberă*.

Pentru a determina semnificația fizică a funcției G să înlocuim în (VIII, 1—11) funcția H prin expresia $E + PV$, conform definiției sale:

$$G = E - ST + PV$$

Diferențiind la temperatură constantă, rezultă:

$$\mathrm{d}G_T = \mathrm{d}(E - ST)_T + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P$$

Dar, ținînd seamă de ecuația (VIII, 1—4):

$$\mathrm{d}G_T = -\mathrm{d}w_{\max} + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P = -(\mathrm{d}w_{\max} - P\mathrm{d}V) + V\mathrm{d}P$$

iar la presiune constantă, cînd $\mathrm{d}P = 0$:

$$-\mathrm{d}G_{T,P} = \mathrm{d}w_{\max} - P\mathrm{d}V \qquad \text{(VIII, 1—12)}$$

Integrînd, rezultă:

$$G_{1_{T,P}} - G_{2_{T,P}} = w_{\max} - \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V$$

Diminuția entalpiei libere, la temperatură și presiune constante, este deci egală cu diferența dintre energia maximă furnizată de sistem și lucrul de dilatare efectuat.

Din (VIII, 1—10) și (VIII, 1—11) rezultă:

$$\mathrm{d}G_{T,P} \leqslant 0 \qquad \text{(VIII, 1—13)}$$

Transformările naturale sînt însoțite în desfășurarea lor, de micșorarea entalpiei libere. La echilibru:

$$\mathrm{d}G_{T,P} = 0 \qquad \text{(VIII, 1—14)}$$

și entalpia liberă ajunge la valoarea sa minimă.

Entalpia liberă G este o funcție de stare iar $\mathrm{d}G$ este o diferențială totală exactă. În general, ea poate fi scrisă sub forma:

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} \mathrm{d}\lambda \qquad \text{(VIII, 1—15)}$$

în care λ reprezintă, ca și mai înainte, avansul reacției chimice.

[1] J. W. Gibbs, *Trans. Connecticut Acad.*, 2, 309, 382 (1873); 3, 108, 343 (1875—1878).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Energia liberă F și entalpia liberă G au o comportare contrară entropiei S : pe cînd aceasta crește și atinge o valoare maxim pentru starea de echilibru, F și G scad, ajungînd, pentru echilibru, la valori minime. Entropia este astfel o funcție de maxim, energia liberă și entalpia liberă sînt funcții de minim. Ele pot fi însă transpuse ușor în funcții de maxim, divizîndu-le prin $-T$. Din energia liberă se obține, pe această cale, expresia :

$$\Psi = -\frac{F}{T} \qquad \text{(VIII, 1—16)}$$

care reprezintă funcția lui Massieu[1], iar din entalpia liberă, expresia similară :

$$\Phi = -\frac{G}{T} \qquad \text{(VIII, 1—17)}$$

care constituie funcția lui Planck [2]. Variațiile lor elementare satisfac condiții de maximum :

$$d\Psi_{T,V} \geqslant 0 \qquad \text{(VIII, 1—18)}$$

$$d\Phi_{T,P} \geqslant 0 \qquad \text{(VIII, 1—19)}$$

ca și variația elementară (VI, 1—18) a entropiei. Funcțiile Ψ și Φ, aproape nu se mai utilizează.

Funcțiile termodinamice definite mai sus, prezintă valori caracteristice (minime sau maxime) pentru stările de echilibru ale sistemelor termodinamice așa cum funcția potențial trece prin valori minime pentru stările de echilibru ale sistemelor din Mecanică. De aceea, aceste funcții se mai numesc adesea *potențiale termodinamice*. Sub această denumire sînt cuprinse nu numai funcțiile F și G ci și E, H, exprimate ca și primele cu ajutorul entropiei *).

2. VARIAȚIILE POTENȚIALELOR TERMODINAMICE ÎN RAPORT CU VARIABILELE DE STARE

Pentru generalizare să însemnăm cu Z unul din potențialele termodinamice definite mai înainte : fie x, y, n_1, n_2,... variabilele independente de care depinde Z :

$$Z = Z(x, y, n_1, n_2, \ldots)$$

unde n_1, n_2,... reprezintă numărul de moli din speciile care formează sistemul. Să considerăm cazul cînd în sistem are loc reacția chimică :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

[1] F. Massieu, *Compt. rend.*, 69, 858, 1057 (1869) ; *J. Phys.* (1), **6**, 216 (1887).
[2] M. Plank, *Ann. Phys.* (3), **19**, 358 (1883) ; **30**, 562 (1887) ; **31**, 189 (1887) ; **32**, 462 (1887).
*) Pentru transpunerea energiei interne și a entalpiei ca potențiale termodinamice, a se vedea cap. VIII din „Termodinamica chimică", R. Vîlcu, Edit. tehnică, București, 1975.

Variația elementară a potențialului termodinamic Z, corespunzătoare variațiilor dx, dy, $dn_1, \ldots, dn_1'$ ale variabilelor, este dată de expresia :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{y, n_1 \ldots} dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_{x, n_1 \ldots} dy + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1'}\right)_{x, y, n_2 \ldots} dn_1' + \ldots -$$

$$- \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{x, y, n_2 \ldots} dn_1 + \ldots\right]$$

Pentru simplificarea notației, cantitățile dn_1, $dn_2, \ldots, dn_i$, vor fi considerate pozitive cînd apar în reacție și negative cînd dispar. Derivatele parțiale $\bar{Z}_1, \bar{Z}_2, \ldots$ iau acum numele de *potențiale chimice* și se înseamnă cu $\mu_1, \mu_2, \ldots$

Punînd $\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{y, n_1 \ldots} = X$, $\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_{x, n_1 \ldots} = Y$, expresia precedentă poate fi scrisă sub forma :

$$dZ = X\,dx + Y\,dy + \sum \mu_i dn_i \qquad \text{(VIII, 2—1)}$$

sau :

$$dZ = X\,dx + Y\,dy + \left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda}\right)_{x, y} d\lambda \qquad \text{(VIII, 2—2)}$$

unde $\left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda}\right)_{x, y} = \sum \nu_i \mu_i = \Delta Z$.

Spre exemplu, variația elementară a potențialelor termodinamice E, H, F, G sînt date de expresiile :

$$dE = T\,dS - P\,dV + \sum \mu_i dn_i \qquad \text{(VIII, 2—3)}$$

$$dH = T\,dS + V\,dP + \sum \mu_i dn_i \qquad \text{(VIII, 2—4)}$$

$$dF = dE - T\,dS - S\,dT + \sum \mu_i dn_i = -S\,dT - P\,dV + \sum \mu_i dn_i \qquad \text{(VIII, 2—5)}$$

$$dG = dH - T\,dS - S\,dT + \sum \mu_i dn_i = -S\,dT + V\,dP + \sum \mu_i dn_i \qquad \text{(VIII, 2—6)}$$

Primele două expresii se obțin din (VI, 1—15) și (VIII, 1—9), scrise pentru procesele reversibile și adăugînd contribuția $\sum \mu_i\,dn_i$ datorată reacției chimice. Ultimele două rezultă din (VIII, 1—3) și (VIII, 1—11), ținînd seamă de primele două expresii.

Rămîne să arătăm că μ_i este același în toate patru expresiile. În acest scop este suficient să arătăm, spre exemplu, că μ_i definit în raport cu G, este identic cu cel definit în raport cu E. Pentru aceasta să adunăm în ambii membri ai ecuației (VIII, 2—3) expresia $d(PV - ST)$, cînd rezultă :

$$d(E - ST + PV) = -S\,dT + V\,dP + \sum \mu_i dn_i$$

Deoarece $G = E - ST + PV$, prin această operație, expresia (VIII, 2—3) a fost transformată în (VIII, 2—6). Potențialele chimice care apar în aceste expresii sînt deci identice:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \qquad \text{(VIII, 2—7)}$$

Ecuațiile (VIII, 2—3) — (VIII, 2—6) formează baza termodinamicii chimice. Prima dintre ele poate fi privită ca fundamentală, pe cînd celelalte pot fi deduse din aceasta, ținînd seama de definițiile funcțiilor H F, G. Spre exemplu, deoarece $E + PV = H$, din (VIII, 2—3) rezultă:

$$dE = d(H - PV) = dH - PdV - VdP = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

de unde:

$$dH = T\,dS + V\,dP + \sum \mu_i dn_i$$

care este exact expresia (VIII, 2—4).

Din expresiile (VIII, 2—3) — (VIII, 2—6) rezultă și cea mai convenabilă alegere a variabilelor independente pentru rezolvarea problemelor de chimie:

$$\begin{aligned} E &= E(S, V, n_1 \ldots n_k) \\ H &= H(S, P, n_1 \ldots n_k) \\ F &= F(T, V, n_1 \ldots n_k) \\ G &= G(T, P, n_1 \ldots n_k) \end{aligned} \qquad \text{(VIII, 2—8)}$$

Așa cum vom arăta, îndată, dacă una din aceste funcții, cum ar fi F, este cunoscută experimental sau teoretic, în funcție de T și V, atunci celelalte mărimi (S, P, n_i) pot fi obținute prin simplă diferențiere. Cunoașterea lui F în funcție de alte variabile cum ar fi T și $\frac{dF}{dV}$, spre exemplu, nu prezintă avantaje. În adevăr, în acest caz presiunea P nu ar mai putea fi evaluată exact ci numai cu aproximația unei constante de integrare. De aceea, expresiile (VIII, 2—8) cu variabilele independente atribuite, au fost considerate de Gibbs ca *ecuații fundamentale.*

Semnificația fizică a potențialului chimic rezultă imediat din (VIII, 2—3):

$$dE = T\,dS - P\,dV + \sum \mu_i dn_i$$

în care $T\,dS$ reprezintă căldura absorbită de sistem. În absența variației de volum, $dV = 0$, $\sum \mu_i dn_i$ reprezintă lucrul furnizat de sistem, grație reacției chimice.

Din expresiile (VIII, 2—3) — (VIII, 2—6) pot fi obținute următoarele relații prin simplă derivare:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P \qquad \text{(VIII, 2—9)}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_i} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_i} = V \qquad \text{(VIII, 2—10)}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} = -P \qquad \text{(VIII, 2—11)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \qquad \text{(VIII, 2—12)}$$

precum și egalități privitoare la μ_i, date de (VIII, 2—7).

Combinînd derivatele $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i}$ și $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i}$ cu ecuațiile de definiție a funcțiilor F și G, rezultă două importante expresii:

$$F = E - ST = E + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} \qquad \text{(VIII, 2—13)}$$

$$G = H - ST = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} \qquad \text{(VIII, 2—14)}$$

Tot astfel, formînd derivata în raport cu T a raportului $\frac{F}{T}$, se obține succesiv:

$$\left(\frac{\partial \frac{F}{T}}{\partial T}\right)_{V, n_i} = -\frac{E}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V, n_i} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, n_i}$$

Cum $\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V, n_i} = \frac{C_V}{T}$ și $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, n_i} = \frac{C_V}{T}$, rezultă:

$$\left(\frac{\partial \frac{F}{T}}{\partial T}\right)_{V, n_i} = -\frac{E}{T^2} \qquad \text{(VIII, 2—15)}$$

La fel se poate obține expresia:

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -\frac{H}{T^2} \qquad \text{(VIII, 2—16)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Expresiile (VIII, 2—13) — (VIII, 2—16) sînt formulări ale ecuațiilor lui Gibbs-Helmholtz în absența reacțiilor chimice.

Cînd au loc reacții chimice:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \sum \nu_i' \bar{F}_i' - \sum \nu_i \bar{F}_i = \Delta F \qquad \text{(VIII, 2—17)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum \nu_i' \bar{G}_i' - \sum \nu_i \bar{G}_i = \Delta G \qquad \text{(VIII, 2—18)}$$

iar ecuațiile (VIII, 1—3) și (VIII, 1—11) pot fi scrise sub forma:

$$\Delta F = \Delta E - T\,\Delta S \qquad \text{(VIII, 2—19)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad \text{(VIII, 2—20)}$$

unde ΔF, ΔG, ΔE,... reprezintă variații stoechiometrice ale potențialelor termodinamice corespunzătoare.

Este ușor de observat că ecuațiilor (VIII, 2—11) și (VIII, 2—12) le corespund, pentru transformări stoechiometrice, expresiile:

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S, \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V}\right)_T = -\Delta P \qquad \text{(VIII, 2—21)}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S, \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \qquad \text{(VIII, 2—22)}$$

Formulări corespunzătoare revin ecuațiilor (VIII, 2—13) — (VIII, 2—16):

$$\Delta F = \Delta E + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V, \quad \Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(VIII, 2—23)}$$

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta F}{T}}{\partial T}\right)_V = -\frac{\Delta E}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \qquad \text{(VIII, 2—24)}$$

care formează o altă expresie a ecuațiilor lui Gibbs-Helmholtz. Ecuațiile (VIII, 2—19) — (VIII, 2—24) își găsesc o frecventă aplicație în termodinamica chimică.

Din expresiile (VIII, 2—9) — (VIII, 2—12) se obține, prin simple diferențieri, un alt grup de ecuații utile cunoscute sub numele de *ecuațiile lui Maxwell*. În acest scop să considerăm ecuațiile (VIII, 2—9) și să derivăm prima ecuație în raport cu volumul, a doua în raport cu entropia. Rezultatul fiind independent de ordinea derivării:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i}\right]_{S, n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S\, n_i}\right]_{V, n_i}$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seamă de semnificarea derivatelor $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i}$ și $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, n_i}$ rezultă:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, n_i}$$

Aplicînd același procedeu și celorlalte perechi de ecuații (VIII, 2—10) — (VIII, 2—12), se obține întregul set de ecuații în care incluzînd și ecuația precedentă, rezultă:

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n_i} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, n_i} \\
\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, n_i} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, n_i} \\
\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_i} &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n_i} \\
\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, n_i} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_i}
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(VIII, 2—25)}$$

Utilizînd ecuațiile lui Maxwell se poate obține un mare număr de relații. Astfel, din (VIII, 2—3) rezultă:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T, n_i} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_i} - P$$

și ținînd seamă de penultima ecuație din (VIII, 2—25) se obține expresia:

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n_i} - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T, n_i} \qquad \text{(VIII, 2—26)}$$

identică cu (VII, 2—2), dedusă pe altă cale. Tot astfel, din (VIII, 2—4) rezultă:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, n_i} = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, n_i} + V$$

Înlocuind derivata $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, n_i}$ prin valoarea sa din ultima ecuație din (VIII, 2—25), se obține:

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_i} + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, n_i} \qquad \text{(VIII, 2—27)}$$

expresie identică cu (VII, 2—4).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste din urmă ecuații pot fi deduse, de asemenea, dezvoltînd ecuațiile (VIII, 2—3) și (VIII, 2—4) în funcție de T, V, n_i sau T, P, n_i. Spre exemplu:

$$dE = T\,dS - P\,dV + \sum \mu_i dn_i = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_i} dV + \sum \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} dn_i\right] - P\,dV + \sum \mu_i dn_i$$

La temperatură constantă și n_i constant, $dT = 0$ și $dn_i = 0$; deci:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_i} - P$$

de la care, înlocuind derivata $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_i}$ se obține expresia finală.

Aplicînd în continuare metoda utilizată la deducerea ecuațiilor lui Maxwell, se pot obține expresii pentru variația potențialului chimic μ_i cu temperatura și presiunea. Astfel, din (VIII, 2—6) rezultă succesiv:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i, n_j} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i, n_j} &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}\end{aligned}\right\} \qquad \text{(VIII, 2—28)}$$

Relații importante se obțin integrînd ecuațiile fundamentale (VIII, 2—3) — (VIII, 2—6) la temperatură, presiune și compoziție constante. Rezultă succesiv:

$$E_{T, P} = TS - PV + \sum \mu_i n_i \qquad \text{(VIII, 2—29)}$$

$$H_{T, P} = T\,S + \sum \mu_i n_i \qquad \text{(VIII, 2—30)}$$

$$F_{T, P} = -\,P\,V + \sum \mu_i n_i \qquad \text{(VIII, 2—31)}$$

$$G_{T, P} = \sum n_i \mu_i \qquad \text{(VIII, 2—32)}$$

Din ultima relație rezultă o nouă semnificare a potențialului chimic: Suma produselor dintre numărul de moli și potențialul chimic reprezintă entalpia liberă.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. CORECȚII DE RELATIVITATE [1]

Entropia este un invariant relativist. Într-adevăr, deoarece :

$$Q = \frac{Q_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad \text{și} \quad T = \frac{T_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

din expresia generală a variației entropiei rezultă :

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dQ_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{T_0} = \frac{dQ_0}{T_0},$$

sau :

$$dS = dS_0 \tag{VIII, 3–1}$$

Ținînd seamă de acest rezultat și de formula de transformare a energiei totale E, se obține pentru energie liberă :

$$F = E - ST = \frac{E_0 - S_0 T_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

Deci :

$$F = \frac{F_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \tag{VIII, 3–2}$$

La variația elementară dF corespunde expresia :

$$dF = dE - d(ST) = -\frac{P\,dV}{1-\beta^2} - S\,dT$$

Comparînd-o cu expresia echivalentă :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

rezultă :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{1-\beta^2} \tag{VIII, 3–3}$$

În același fel se obține relația :

$$G = \frac{H_0 - T_0 S_0}{1-\beta^2}$$

sau :

$$G = \frac{G_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \tag{VIII, 3–4}$$

[1] H. ARZELIES, op. cit., I, p. 195.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru o transformare elementară reversibilă, rezultă :

$$dG = dE - d(ST) + d\left(\frac{PV}{1-\beta^2}\right) = \frac{V dP}{1-\beta^2} - S dT$$

Din comparația cu expesia :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

rezultă :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{\sqrt{1-\beta^2}} \qquad \text{(VIII, 3–5)}$$

În urma corecțiilor relativiste, ecuațiile lui Maxwell devin :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -\frac{1}{1-\beta^2}\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, n_i}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, n_i} = \frac{1}{1-\beta^2}\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, n_i} \qquad \text{(VIII, 3–6)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_i} = \frac{1}{1-\beta^2}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n_i}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, n_i} = -\frac{1}{1-\beta^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_i}$$

Să mai menționăm, în încheiere, că ecuația de stare (VIII, 2–26) ia forma :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T, n_i} = \frac{1}{1-\beta^2}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n_i} - P\right]$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul IX

PRINCIPIUL III AL TERMODINAMICII

Am definit anterior[1] constanta de echilibru a unei reacţii chimice. Pentru o reacţie generală de forma :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

constanta de echilibru K este egală cu raportul constantelor de viteză :

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

k_1 fiind constanta de viteză a reacţiei directe iar k_2, a reacţiei inverse. Constantei de echilibru îi revine astfel expresia :

$$K = \frac{[A_1']^{\nu_1'}[A_2']^{\nu_2'} \ldots}{[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2} \ldots}$$

în care cantităţile $[A_1] \ldots [A_1'] \ldots$ reprezintă concentraţii de echilibru. Din această expresie rezultă că reacţia directă se petrece cu atît mai complet adică *afinitatea dintre reactanţii* $A_1, A_2, \ldots$, este cu atît mai mare cu cît constanta K este ea însăşi mai mare. De aceea constanta K se mai numeşte şi *constantă de afinitate.*

Aşa cum se va arăta într-unul din capitolele următoare, între constanta K şi variaţia stoechiometrică a energiei şi entalpiei libere standard există următoarea legătură :

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_V, \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_P$$

variaţiile standard ΔF^0 şi ΔG^0 fiind raportate la o stare de referinţă determinată. Prin K_V şi K_P s-a subliniat faptul că în primul caz procesul chimic decurge la volum constant iar în al doilea caz, la presiune constantă. Potrivit acestor relaţii afinitatea de reacţie este importantă cînd ΔF^0 şi ΔG^0 au valori negative şi cu atît mai mare, cu cît valoarea lor absolută este mai mare. Constanta K constituie o expresie a afinităţii chimice prin amploarea transformării chimice *materiale* pe care o oglindeşte, iar ΔF^0 şi ΔG^0 prin amploarea variaţiilor unor mărimi *energetice.*

Pentru a obţine ecuaţii complete ale afinităţii, urmează să se exprime fie constantele K_v, K_p fie variaţiile ΔF^0, ΔG^0 în funcţie de temperatură. În ultimul caz urmează să se integreze ecuaţiile (VIII, 2—24) de la care

[1] Vol. II, 2, ecuaţia (XI, 1—5).

se poate trece imediat la expresiile echivalente:

$$\ln K_V = \int \frac{\Delta E}{RT^2}\,dT + I_V, \qquad \ln K_P = \int \frac{\Delta H}{RT^2}\,dT + I_P$$

în care I_V și I_P sînt constante de integrare. Asemenea constante apar și la integrarea ecuațiilor (VIII, 2—24). De aici necesitatea de a măsura experimental cel puțin o constantă de afinitate (sau o valoare ΔF^0, respectiv ΔG^0) pentru a deduce constanta de integrare și a obține astfel o ecuație completă a afinității.

În § V,3 au fost menționate încercările lui Berthelot și Thomsen de a face din variația stoechiometrică a energiei ΔE sau a entalpiei ΔH, măsura afinității de reacție. Ideea s-a dovedit eronată dar pentru chimiști prezenta atracție pentru că permitea măsurarea afinității numai din date termochimice (călduri de reacție, capacități calorifice), ușor accesibile, fără a necesita evaluarea mai pretențioasă, a unei constante de afinitate. Analizînd relațiile dintre ΔE și ΔF pe de o parte și ΔH, ΔG pe de altă parte, Nernst[1] a fost condus la principiul III al termodinamicii, pe care-l prezentăm succint în cele ce urmează.

1. ORIGINEA EXPERIMENTALĂ A PRINCIPIULUI III AL TERMODINAMICII

Din ecuațiile (VII, 2—19), (VIII, 2—20) și (VIII, 2—23) rezultă că la $T = 0$, variația ΔF devine egală cu ΔE iar ΔG, cu ΔH. Efectuînd determinări într-un domeniu larg de temperatură, Richards[2] a putut arăta însă că pentru una și aceeași reacție chimică, valorile mărimilor ΔF și ΔE sau ΔG și ΔH se apropie între ele pe măsură ce temperatura scade. Această comportare i-a sugerat lui Nernst ipoteza că aceste perechi de

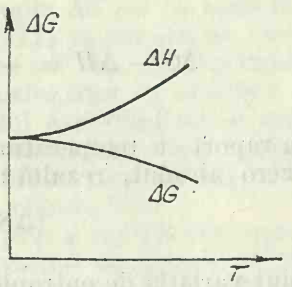


Fig. IX—1. — Variația entalpiei și entalpiei libere cu temperatura, la temperaturi joase.

mărimi, reprezentate în funcție de temperatură, devin deja tangente între ele cînd se apropie de zero absolut: fig. IX—1. Prin urmare nu numai diferențele $\Delta F - \Delta E$ și $\Delta G - \Delta H$ sînt egale cu zero la zero absolut, ci

[1] W. Nernst, „Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes", Halle, 1918.

[2] Th. W. Richards, *Z. phys. Chem.*, **42**, 129 (1902).

și derivatele:

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \to 0, \quad \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_V \to 0 \qquad \text{(IX, 1—1)}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \to 0 \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P \to 0 \qquad \text{(IX, 1—2)}$$

adică între curbele prin care sînt reprezentate mărimile: ΔF, ΔE sau ΔG, ΔH în funcție de temperatură, există contacte de ordinul întîi. Ipoteza lui Nernst are mai multe implicații.

Astfel, conform legii lui Kirchhoff:

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_V = \sum \nu_i' \bar{C}_{V_i} - \sum \nu_i \bar{C}_{V_i} = \Delta C_V \qquad \text{(IX, 1—3)}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum \nu_i' \bar{C}_{P_i} - \sum \nu_i \bar{C}_{P_i} = \Delta C_P \qquad \text{(IX, 1—4)}$$

Cum fiecare din aceste expresii se anulează la zero absolut, capacitățile calorifice molare ale produșilor de reacție urmează să fie egale cu ale reactanților, în apropiere de $T = 0$:

$$(\Delta C_V)_0 = 0, \; (\Delta C_P)_0 = 0 \qquad \text{(IX, 1—5)}$$

Totodată, din ecuațiile stabilite anterior, rezultă de asemenea:

$$\Delta F - \Delta E = -T\Delta S = T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(IX, 1—6)}$$

$$\Delta G - \Delta H = -T\Delta S = T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(IX, 1—7)}$$

Derivatele în raport cu temperatura tinzînd la zero cînd temperatura se apropie de zero absolut, rezultă:

$$(\Delta S)_0 = 0 \qquad \text{(IX, 1—8)}$$

La zero absolut variația de entropie dintr-un proces fizic sau chimic este egală cu zero.

Pentru a verifica limitele valabilității ecuației (IX, 1—8) să considerăm o reacție mai simplă, cum ar fi:

$$A_1 \to A_2$$

pentru care variația $(\Delta S)_0$ la zero absolut fiind nulă:

$$(S_{A_1})_0 = (S_{A_2})_0 \qquad \text{(IX, 1—9)}$$

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să presupunem acum că reactantul A_i există în două stări: de cristal stabil și de lichid suprarăcit. Valabilitatea ecuației (IX, 1—9) implică condițiile:

$$[S_i(\text{crist})]_0 = (S_{A_i})_0, \quad [S_i(\text{lich. super}]_0 = (S_{A_i})_0$$

Gibson și Giauque[1] au dovedit însă experimental, prin măsurători efectuate asupra glicerolului că între entropia formei cristaline și a lichidului suprarăcit există diferență, chiar și la zero absolut. Diferența de entropie între solid și lichidul suprarăcit se justifică prin caracterul metastabil al lichidului. Ecuațiile (IX, 1—8) și (IX, 1—9) își păstrează deci valabilitatea numai pentru reacții între solide cristaline. Afirmația potrivit căreia *variația de entropie, în procesele reversibile dintre solide cristaline pure, tinde la zero cînd temperatura coboară la zero absolut* este cunoscută sub numele de *teorema lui Nernst.*

2. FORMULAREA DATĂ DE PLANCK. APLICAȚII

Ecuația (IX, 1—8) este evident satisfăcută, *dacă entropia fiecărei faze cristaline este nulă la zero absolut.* Această cerință a fost introdusă de Planck [2], în urma căreia:

$$S_{A_{T\to 0}} = 0 \qquad \text{(IX, 2—1)}$$

Această relație este confirmată de expresia statistică a entropiei dată de ecuațiile (VI, 2—6), (VI, 2—7) și (VI, 2—9) în care, pentru un cristal perfect, probabilitatea de stare este egală cu unitatea.

Pentru rezolvarea problemelor de termodinamică chimică, ecuația (IX, 2—1) este cea mai utilă expresie a principiului al treilea. Grație ei se pot obține valorile entropiilor standard $S_{298,16}$ din date termochimice: capacități calorifice, călduri de fuziune, de vaporizare. Din valorile entropiilor se poate deduce variația de entropie ΔS iar cu ajutorul ecuațiilor fundamentale (VIII, 1—3) și (VIII, 1—11) se pot obține, pentru temperatura standard, funcțiile termodinamice ΔF sau ΔG. Constantele de integrare din expresiile acestora sau ale constantelor de afinitate corespunzătoare devin astfel accesibile fără studiul experimental al unui echilibru chimic. Se deschide astfel calea spre elaborarea unor ecuații complete pentru ΔF și ΔG sau pentru K_V și K_P, făcînd apel numai la date termochimice — preferință de totdeauna a chimiștilor.

Pentru exemplificare să începem prin a calcula entropia standard a azotului N_2. În stare solidă azotul prezintă un punct de transformare alotropă la 36,61 K, la care entalpia de transformare $\Delta H_{36,61}$ este egală cu 54,71 cal. La 61,14 K are loc topirea cristalului; entalpia de topire $\Delta H_{61,14}$ este de 172,3 cal. Temperatura de fierbere este egală cu 77,32 K iar entalpia de fierbere $\Delta H_{77,32}$, de 1 332,9 cal. Aplicînd în primul domeniu de temperatură de 10 K ecuația lui Debye a puterii a treia[3], putem scrie

---

[1] E. Gibson, W. F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 93 (1923).
[2] M. Planck, *Phys. Z.*, **12**, 681 (1911); **13**, 105 (1912).
[3] Vol. II, 1, p. 543.

pentru valoarea standard $S_{298,16}$ a azotului:

$$S_{298,16} = \int_0^{10} aT^2\,dT + \int_{10}^{36,61} \frac{C_P(s)}{T}\,dT + \frac{54,71}{36,61} + \int_{36,61}^{61,14} \frac{C_P(s)}{T}\,dT +$$

$$+ \frac{172,3}{61,14} + \int_{61,14}^{77,32} \frac{C_P(l)}{T}\,dT + \frac{1332,9}{77,32} + \int_{77,32}^{298,16} \frac{C_P(g)}{T}\,dT.$$

Efectuind operațiile, se obțin următoarele date numerice:

De la 0K la 10K, din ecuația lui Debye	0,458 cal
De la 10K la 36,61K, prin integrare grafică	6,034
Entropia de tranziție $\frac{54,71}{36,61}$	1,536
De la 36,61K la 61,14K, integrare grafică	5,589
Entropia de fuziune $\frac{172,3}{61,14}$	2,729
De la 61,14K la 77,32K, integrare grafică	2,728
Entropia de vaporizare $\frac{1332,9}{77,32}$	17,239
De la 77,32K la 298,16K, integrare grafică	9,360
$S_{298,16}$	45,67

La acest rezultat se ia în considerare corecția de 0,22 cal · mol^{-1} · grd^{-1} cauzată de abaterea gazului de la starea ideală, obținută cu ajutorul ecuației lui Berthelot[1]. Valoarea finală a entropiei standard a azotului: $S_{298,16} = 45,89$ cal · mol^{-1} · grd^{-1}.

Să considerăm acum reacția:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

Știind că entropia standard a hidrogenului este 31,21 iar a amoniacului gazos, 46,01, să se calculeze $\Delta S_{298,16}$ pentru această reacție utilizînd pentru N_2 valoarea găsită mai înainte. Ținînd seamă de semnificarea variației $\Delta S_{298,16}$, se obține:

$$\Delta S_{298,16} = 2 \times 46,01 - (45,89 + 3 \times 31,21) = -47,50 \text{ cal} \cdot \text{grd}^{-1}$$

Din tabloul V—2 rezultă că pentru reacția de sus $\Delta H_{298} = -21\,960$ cal, deci:

$$\Delta G_{298} = -21\,960 + 298,15 \times 47,60 = -7\,770 \text{ cal}$$

Între ΔG_{298} și ΔH_{298} există astfel o mare diferență; ea oglindește caracterul eronat al principiului travaliului maxim.

[1] Vol. II, 1, p. 437.

BCU IAȘI - CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

În capitolele care urmează vor fi prezentate alte aplicaţii ale principiului III al termodinamicii.

Metoda entropiilor normale va fi reluată în vederea formulării constantelor de echilibru ale reacţiilor, din date termochimice.

3. IMPOSIBILITATEA ATINGERII TEMPERATURII DE ZERO ABSOLUT

Principiilor întîi şi II ale termodinamicii li s-au dat, între altele, şi formulări de interdicţie prin care este negată posibilitatea de a construi un perpetuum mobile de speţa întîi sau de speţa a doua. În formă negativă, principiul III a fost enunţat de Nernst prin negarea posibilităţii de a atinge temperatura de zero absolut. A fost apoi reformulat de Guggenheim [1] în felul următor : *Este imposibil ca prin vreun procedeu, oricît de idealizat ar fi, să se reducă temperatura vreunui sistem la zero absolut printr-un număr finit de operaţii.*

Este uşor de arătat că teorema lui Nernst implică imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut. În adevăr, să reprezentăm, într-un sistem de două axe rectangulare, temperatura absolută în abscise şi entropia în ordonate (fig. IX—2). Într-o primă operaţie să comprimăm izoterm un corp sau un sistem A, din starea A în starea B, absorbindu-i căldura degajată. Să-l destindem apoi adiabatic din starea B în C, ceea ce produce o scădere de temperatură. Dacă curbele $S(T)$ ar avea mersul din figura IX—2 s-ar putea atinge zero absolut printr-o succesiune de operaţii.

Dar, potrivit teoremei lui Nernst, la $T = 0$, variaţia entropiei $\Delta S_0 = 0$ şi curbele $S(T)$ au mersul din figura IX—3, din care reiese evident că pentru a aduce sistemul la zero absolut este necesară o infinitate de operaţii, de

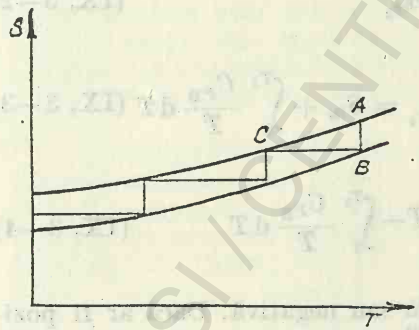


Fig. IX—2. — Atingerea temperaturii 0K.

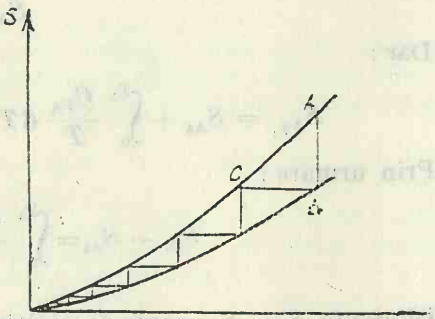


Fig. IX—3. — Imposibilitatea atingerii temperaturii de 0° absolut.

comprimare izotermă şi destindere adiabatică. Teorema lui Nernst constituie deci o condiţie suficientă pentru postulatul imposibilităţii atingerii temperaturii de zero absolut.

[1] E. A. Guggenheim, „Thermodynamics", Amsterdam, 1967.

Să admitem acum valabilitatea acestui postulat şi să deducem variaţia de entropie care poate avea loc, datorată unei reacţii, la zero absolut. Să considerăm, în acest scop, reacţia chimică :

$$A \rightarrow B$$

presupusă endotermă şi care, efectuată la temperatură constantă, se petrece cu absorbţia cantităţii de căldură Q, de la mediul exterior. Variaţia de entropie rezultată în urma reacţiei este :

$$\Delta S = S_{B_T} - S_{A_T} \geqslant \frac{Q}{T} \qquad \text{(IX, 3—1)}$$

semnul egalităţii revenind execuţiei reversibile a reacţiei iar al inegalităţii aplicîndu-se desfăşurării sale naturale şi spontane. Deoarece S_{B_T} şi S_{A_T} sînt independente de drumul urmat în transformarea corpului A în B, căldura absorbită trebuie să fie mai mică atunci cînd aceasta are loc reversibil decît într-o transformare naturală ireversibilă.

Să efectuăm acum aceeaşi reacţie dar adiabatic. Nemaiputîndu-se absorbi căldură de la mediul ambiant, reacţia este însoţită de o scădere de temperatură a sistemului. Din consideraţiile de mai sus rezultă că scăderea de temperatură este mai mare într-o execuţie reversibilă a reacţiei decît într-una ireversibilă.

Să considerăm acum un sistem care conţine componentul A la o temperatură oarecare T_1, în care poate avea loc, adiabatic şi reversibil, reacţia care-l transformă în B, la temperatura T_2. Transformarea fiind adiabatică şi reversibilă, nu este însoţită de variaţie a entropiei. Deci :

$$S_{A_{T_1}} = S_{B_{T_2}} \qquad \text{(IX, 3—2)}$$

Dar :

$$S_{A_{T_1}} = S_{A_0} + \int_0^{T_1} \frac{C_{P_A}}{T}\,dT \text{ şi } S_{B_{T_2}} = S_{B_0} + \int_0^{T_2} \frac{C_{P_B}}{T}\,dT \qquad \text{(IX, 3—3)}$$

Prin urmare :

$$S_{B_0} - S_{A_0} = \int_0^{T_1} \frac{C_{P_A}}{T}\,dT - \int_0^{T_2} \frac{C_{P_B}}{T}\,dT \qquad \text{(IX, 3—4)}$$

Diferenţa $S_{B_0} - S_{A_0}$ poate fi pozitivă, nulă sau negativă. Dacă ar fi pozitivă, s-ar putea alege o temperatură T', pentru care :

$$S_{B_0} - S_{A_0} = \int_0^{T'} \frac{C_{P_A}}{T}\,dT \qquad \text{(IX, 3—5)}$$

iar $T_2 = 0$, ceea ce ar fi contrar imposibilităţii atingerii temperaturii de zero absolut. Prin urmare diferenţa $S_{B_0} - S_{A_0}$ nu poate fi pozitivă.

Pentru a arăta că $S_{B_0} - S_{A_0}$ nu poate fi nici negativă, se consideră reacția inversă :

$$B \rightarrow A$$

și se repetă argumentarea dezvoltată pentru reacția directă.

Deoarece diferența $S_{B_0} - S_{A_0}$ nu poate fi nici pozitivă nici negativă, ea trebuie să fie nulă, adică :

$$S_{B_0} = S_{A_0} \qquad (IX, 3-6)$$

în conformitate cu teorema lui Nernst.

Cînd însă transformarea adiabatică are loc ireversibil, atunci este valabil semnul inegalității, ceea ce nu mai permite să se hotărască în alternativa $S_{B_0} - S_{A_0} = 0$ sau $S_{B_0} - S_{A_0} < 0$. Este cazul în transformările de fază între forme cristaline nestabile sau metastabile (cum este sticla) și în reacții chimice.

În rezumat, relația (IX, 3—6) nu poate fi dedusă în toate cazurile din imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut. Teorema lui Nernst este numai *în parte* implicată în această imposibilitate. Între teorema lui Nerst și imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut nu există raport de echivalență, așa cum există între principiile întîi și II ale termodinamicii și imposibilitatea construirii unui perpetuum mobile de speța întîi sau de speța a doua[1].

[1] Pentru o analiză mai amănunțită a raportului dintre teorema lui Nernst și imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut : H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, op. cit., I, p. 86—96, capitolul întocmit de R. Haase.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea a II-a

TERMODINAMICA FIZICĂ

Termodinamica fizică are ca obiect aplicarea principiilor termodinamicii la sisteme care, sub acțiunea factorilor externi (temperatură, presiune,...) nu suferă *modificări interne*, în care deci nu au loc *reacții chimice*. Sistemele considerate pot fi omogene sau eterogene, monocomponente, formate dintr-o singură substanță pură, sau multicomponente, constituite din mai multe asemenea substanțe. În acest din urmă caz sistemele omogene sînt reprezentate de *amestecuri*, sau *soluții*. Mărimea sau funcția termodinamică G care caracterizează amestecul depinde de variabilele T, P, n_1, n_2,... :

$$G = G(T,\ P,\ n_1,\ n_2,\ldots)$$

n_1, n_2,... fiind cantitățile exprimate în moli, din componentele sistemului. Variațiile dn_1, dn_2,... pot fi arbitrare; ele nu satisfac condiția (I, 5—2) proprie reacțiilor chimice. Derivatele parțiale $\bar{G}_1 = \frac{\partial G}{\partial n_1}$, $\bar{G}_2 = \frac{\partial G}{\partial n_2}$... din expresia variației elementare a funcției G:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1..} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1..} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2..} dn_1 + \ldots$$

pot fi înlocuite prin potențialele chimice, μ_1, μ_2,...

Fazele simple sînt reprezentate prin gaze, lichide și cristale, în condiții obișnuite. În termodinamica fizică urmează să prezentăm mărimile (funcțiile) termodinamice care se referă atît la fazele simple cît și la amestecurile acestora.

Să menționăm distincția, uneori necesară, între substanță pură sau *specie chimică* (formată dintr-un singur fel de particule : atomi, ioni, molecule) și component. Nu totdeauna numărul speciilor chimice dintr-o fază coincide cu numărul componentelor. Spre exemplu, în amestecul (gazos sau lichid) de $CHCl_3$, NO_2 și N_2O_4 coexistă trei specii chimice, dar numai două componente, deoarece în urma echilibrului :

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

cantitatea de N_2O_4 decurge automat din condițiile de echilibru și din cantitățile componentelor. De aceea se poate alege NO_2 drept component al amestecului, care se reduce astfel la două componente : $CHCl_3$ și NO_2[1].

[1] Pentru o analiză mai amănunțită a distincției dintre specie chimică și component : H. Eyring, D. Henderson, W. Jost : op. cit., I, p. 296, capitolul întocmit de R. Haase.

A. SISTEME OMOGENE

Sistemele omogene constau dintr-o singură fază (gazoasă, lichidă sau solidă). Proprietățile unui sistem omogen se mențin identice în întregul spațiu pe care el îl ocupă. Omogenitatea este asigurată mai ales în gaze și lichide în care particulele dispun de oarecare libertate de mișcare și nu sînt supuse la forțe exterioare de distanță. Pentru caracterizarea lor termodinamică, sînt adesea suficiente variabilele T și V. În anumite condiții aceste variabile sînt suficiente pentru determinarea stării termodinamice și la sistemele în care mișcarea reciprocă a particulelor nu mai este liberă, cum este cazul în corpurile solide.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul X

GAZE IDEALE

Vom considera succesiv sistemele monocomponente, reprezentate printr-un singur gaz și apoi amestecuri de gaze ideale.

1. GAZUL IDEAL SINGULAR

Ecuația de stare a unui gaz ideal:

$$PV = RT \qquad (X, 1-1)$$

stabilită empiric [1] pe baza legilor lui Boyle-Mariotte și Gay-Lussac, a fost fundamentată teoretic în cadrul teoriei cinetice a gazelor [2], dezvoltată de Clausius, Maxwell și Boltzmann. Ecuația este valabilă pentru 1 mol de gaz. Dacă masa gazoasă conține n moli, ecuația (X, 1—1) devine:

$$PV = n\,RT \qquad (X, 1-2)$$

Din ecuația de stare (X, 1—1) pot fi deduse direct expresii simple pentru coeficientul de dilatare, de compresibilitate și de mărire a presiunii. Astfel, pentru coeficientul de dilatare α_P, se obține expresia:

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \qquad (X, 1-3)$$

Coeficientul de compresibilitate izotermă β_T ia forma:

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P} \qquad (X, 1-4)$$

Coeficientului de creștere a presiunii cu temperatura, γ_V, îi revine ecuația:

$$\gamma_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \frac{P}{T} \qquad (X, 1-5)$$

Din ecuația (IV, 2—5) rezultă:

$$\left(\frac{dQ}{dV}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P \qquad (X, 1-6)$$

---

[1] Vol. II, 1, p. 19—20.
[2] Vol. II, 1, p. 21—50.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar din egalitatea $\mathrm{d}Q = T\,\mathrm{d}S$, se obține:

$$\left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Ținînd seamă de (VII, 1—18), acest rezultat devine:

$$\left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (X, 1—7)$$

Comparînd ecuațiile (X, 1—6) și (X, 1—7) rezultă:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (X, 1—8)$$

deoarece potrivit ecuației de stare (X, 1—1): $P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V}$.

Energia molară a gazului ideal este deci independentă de volum. Această proprietate, dedusă aici pe cale termodinamică, este de mult cunoscută ca rezultat al memorabilei experiențe a lui Gay-Lussac [1].

Pe o cale asemănătoare se poate deduce, din ecuațiile (IV, 2—6) și $\mathrm{d}Q = T\,\mathrm{d}S$, ecuația:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad (X, 1—9)$$

Cu ajutorul ecuațiilor (X, 1—8) și (X, 1—9) se poate arăta că, în gazele ideale, capacitatea calorifică C_V este independentă de volum iar C_P, de presiune. În adevăr:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (X, 1—10)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad (X, 1—11)$$

deoarece ordinea derivării nu schimbă rezultatele.

Aplicînd unui mol de gaz ideal principiul întîi în formularea (IV, 2—5), se obține pentru o transformare *izotermă* elementară:

$$\mathrm{d}Q = P\,\mathrm{d}V = RT\ \mathrm{d}\ \ln V$$

Pentru o transformare finită în care gazul, absorbind cantitatea de căldură Q, se dilată de la volumul V_1, la volumul V_2, rezultă:

$$Q = RT\int_{V_1}^{V_2} \mathrm{d}\ln V = RT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (X, 1—12)$$

[1] Vol. II, 1, p. 21.

Expresia din dreapta egalității reprezintă lucrul de dilatare efectuat de gaz în urma absorbției cantității de căldură Q.

Utilizînd în transformarea izotermă formularea (IV, 2—6), se obține:

$$dQ = -V\,dP = -RT\ d\ \ln P$$

iar pentru o transformare finită în care gazul ar trece de la presiunea P_1 la presiunea P_2 ($P_1 > P_2$), rezultă:

$$Q = -RT\int_{P_1}^{P_2} d\ln P = RT\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad (X, 1—13)$$

Pentru o transformare *izocoră* elementară, se obține din (IV, 2—5):

$$dQ = C_V\,dT$$

iar pentru trecerea gazului de la temperatura T_1 la temperatura T_2:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V\,dT \qquad (X, 1—14)$$

Dacă în intervalul de temperatură considerat, C_V păstrează o valoare constantă:

$$Q = C_V(T_2 - T_1) \qquad (X, 1—15)$$

Pe o cale asemănătoare se obține, din (IV, 2—6), pentru o transformare elementară *izobară*:

$$dQ = C_P\,dT$$

iar pentru o transformare finită între temperaturile T_1, T_2:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \qquad (X, 1—16)$$

Dacă capacitatea calorifică C_P se menține constantă:

$$Q = C_P(T_2 - T_1) \qquad (X, 1—17)$$

Într-o transformare *adiabatică*, $dQ = 0$ și se obține, între altele[1], expresia:

$$PV^\gamma = \text{const.} \qquad (X, 1—18)$$

în care γ reprezintă raportul capacităților calorifice $\frac{C_P}{C_V}$.

[1] Apendice III.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din ecuațiile (IV, 3—1) și (IV, 3—2) se pot obține expresiile energiei interne, E și entalpiei H:

$$E_T = E_0^0 + \int_0^T C_V \mathrm{d}T \qquad (X, 1—19)$$

$$H_T = H_0^0 + \int_0^T C_P \mathrm{d}T \qquad (X, 1—20)$$

E_0^0 și H_0^0 fiind energia internă și entalpia la $T = 0\mathrm{K}$.

Într-un gaz ideal monoatomic în care lipsesc nivelele electronice excitate, energia sa se reduce la energia de translație a moleculelor, $E_{\mathrm{tr.}}$. Deci:

$$E_T - E_0^0 = E_{\mathrm{tr}.T} - E_{0\mathrm{tr.}}^0$$

Cum, pentru aceste sisteme $C_V = \frac{3}{2} R$ cal $\cdot$ mol$^{-1}\cdot$grd^{-1}, din (X, 1—19) rezultă:

$$E_T - E_0^0 = E_{\mathrm{tr}.T} - E_{0\mathrm{tr.}}^0 = \frac{3}{2} RT$$

sau:

$$\frac{E_T - E_0^0}{T} = \frac{3}{2} R \qquad (X, 1—21)$$

Din definiția entalpiei H, rezultă imediat:

$$\frac{H_T - H_0^0}{T} = \frac{E_T - E_0^0}{T} + R = \frac{3}{2} R + \frac{2}{2} R = \frac{5}{2} R \qquad (X, 1—22)$$

Pentru un gaz format din molecule biatomice în care nivelele rotaționale sînt complet activate dar cele vibraționale rămîn neglijabile:

$$E_T - E_0^0 = (E_{\mathrm{tr}.T} - E_{0\mathrm{tr.}}^0) + (E_{rT} - E_{0r}^0)$$

Diferența $E_{rT} - E_{0r}^0$ fiind egală cu $2\,\frac{RT}{2}$

$$\frac{H_T - E_0^0}{T} = \frac{E_T - E_0^0}{T} + R = \frac{E_{\mathrm{tr}.T} - E_{0\mathrm{tr.}}^0}{T} + \frac{E_{rT} - E_{0r}^0}{T} + R =$$

$$= \frac{3}{2} R + 2\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} = \frac{7}{2} R \qquad (X, 1—23)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă într-un gaz biatomic sînt activate atît nivelele rotaționale cît și cele vibraționale se obține expresia:

$$\frac{H_T - E_0^0}{T} = \frac{1}{T}\left(R\frac{\theta_v}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1}\right) + \frac{7}{2}R \qquad (X, 1-24)$$

θ_v fiind temperatura caracteristică de vibrație.

În mod asemănător se poate proceda pentru gazele formate din molecule poliatomice, ținînd seama de fiecare dată de expresiile energiei de rotație, de vibrație și electronică a moleculelor.

În tabloul X—1 sînt date valorile funcției de entalpie $\frac{H_T - E_0^0}{T}$ la cîteva temperaturi pentru cîteva gaze ideale.

Date pentru funcții similare se găsesc în J.A.N.A.F., „Tables of Thermochemical Data". O colecție mai recentă de valori pentru proprietățile termodinamice ale compușilor organici o datorăm lui Stull, Westrum și Sinke[1].

TABLOUL X — 1

Temperatura, K	298, 16	600	1000	1500
$\frac{H_T - E_0^0}{T}$, cal·mol^{-1}				
H	4, 97	4, 97	4, 97	4, 97
H_2	6, 79	6, 88	6, 97	7, 05
O_2	6, 94	7, 13	7, 50	7, 85
CO	6, 95	7, 02	7, 26	7, 57
H_2O	7, 93	8, 12	8, 58	9, 25
CO_2	7, 51	8, 87	10, 22	11, 43
C_2H_2	8, 02	10, 21	12, 09	13, 70
C_6H_6	11, 41	20, 50	30, 16	38, 24

Entropia unui mol de gaz ideal este dată de ecuațiile (VI, 1—20) și (VI, 1—21):

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_{0V} \qquad (VI, 1-20)$$

$$S = C_P \ln T - R \ln P + S_{0P} \qquad (VI, 1-21)$$

după cum se aleg ca variabile independente T și V sau T și P. Semnificarea fizică a constantelor S_{0V} și S_{0P} reiese din expresia mecanico-statistică a entropiei care va fi considerată mai jos.

O expresie utilă a entropiei se obține de asemenea integrînd ecuația (VI, 1—1) pentru o dilatare a gazului ideal de la volumul V_0 la V, odată cu ridicarea temperaturii sale de la T_0 la T. Se obține expresia:

$$S(T, V) = \left[S(T_0, V_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{C_V}{T}\,dT - R \ln V_0\right] + R \ln V \qquad (X, 1-25)$$

[1] D. R. Stull, E. F. Westrum, G. C. Sinke, „The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", New York, 1969, p. 199 și următoare.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care la $V_0 = 1$ paranteza mare este o funcție numai de T. Însemnînd-o cu $\overset{*}{S}(T)$, expresia devine:

$$S(T, V) = \overset{*}{S}(T) + R \ln V \qquad \text{(X, 1—25')}$$

Utilizînd ca variabile independente temperatura T și presiunea P, rezultă:

$$S(T, P) = \left[S(T_0, P_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{T} \, dT + R \ln P_0 \right] - R \ln P \qquad \text{(X, 1—26)}$$

pentru o trecere a gazului de la presiunea P_0 la P și de la temperatura T_0 la T. La $P_0 = 1$, paranteza reprezintă de asemenea o funcție numai de temperatura T pe care însemnînd-o cu $\overset{*}{S}(T)$, ecuația devine:

$$S(T, P) = \overset{*}{S}(T) - R \ln P \qquad \text{(X, 1—26')}$$

Comparînd (X, 1—21) și (X, 1—20), se obține relația:

$$S_{0P} = S_{0V} + R \ln R. \qquad \text{(X, 1—27)}$$

Expresia statistică clasică a entropiei

$$S = \frac{E}{T} + N k \ln Z \qquad \text{(X, 1—28)}$$

n care Z este funcția de partiție (suma de stare); a fost dedusă admițînd *discernabilitatea* celor N particule ale gazului[1]. O expresie mai corectă se obține însă aplicînd formularea în care permutarea celor N particule între ele, nu duce la stări diferite deoarece particulele sînt considerate *indiscernabile*. Probabilitatea de stare W se reduce la expresia:

$$W = \Pi \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \qquad \text{(X, 1—29)}$$

În acest caz, ecuația lui Boltzmann (VI, 2—6) devine:

$$S = k \sum \ln \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \qquad \text{(X, 1—30)}$$

Dezvoltînd și utilizînd aproximația lui Stirling[2], rezultă:

$$S = k \sum \left(N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N_i \right) \qquad \text{(X, 1—31)}$$

---

[1] Vol. II, 1, p. 213.
[2] Vol. II, 1, p. 1016.

Dar, potrivit legii de distribuție a lui Maxwell și Boltzmann[1]:

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \qquad (X, 1-32)$$

unde $\beta = \frac{1}{kT}$ iar $\sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = Z$. Deci:

$$\frac{g_i}{N_i} = \frac{Z}{N} e^{\beta \varepsilon_i}$$

și expresia entropiei devine:

$$S = \frac{E}{T} + N k \ln \frac{Z}{N} + N k \qquad (X, 1-33)$$

sau, cum $N k = R$:

$$S = \frac{E}{T} + R \ln \frac{Z}{N} + R \qquad (X, 1-34)$$

Funcția de partiție Z poate fi factorizată[2]:

$$Z = Z_{tr} Z_r Z_v Z_e$$

unde Z_{tr} este funcția de partiție pentru translație, Z_r pentru rotație, Z_v pentru vibrația atomilor în moleculă, iar Z_e pentru tranzițiile electronice. Astfel, expresia entropiei devine:

$$S = \frac{E}{T} + R \ln \frac{Z_{tr}}{N} + R \ln Z_r + R \ln Z_e + R \qquad (X, 1-35)$$

Să considerăm mai întîi gazul ideal format din particule *monoatomice*. În acest caz funcția de partiție se reduce la contribuția translațională Z_{tr} și electronică Z_e iar energia E poate fi evaluată din principiul echipartiției energiei:

$$Z_{tr} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V, \quad E = 3 \frac{RT}{2}, \quad C_V = \frac{3}{2} R.$$

Expresia entropiei gazului ideal monoatomic devine, astfel:

$$S = C_V \ln T + R \ln V + R \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} + R \ln Z_e + \frac{5}{2} R \qquad (X, 1-36)$$

Comparînd acest rezultat cu ecuația (VI, 1—20), reiese semnificarea constantei S_{0V}: ea este egală cu suma ultimilor trei termeni din (X, 1—36).

---

[1] Vol. II, 1, p. 196.
[2] Vol. II, 1, p. 214.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este de preferat să se exprime entropia în funcție de presiunea P, în locul volumului V și de greutatea moleculară M a gazului în locul masei m a unei singure particule. În acest scop se înlocuiește volumul V prin $\frac{RT}{P}$ iar m prin $\frac{M}{N}$. În urma acestor înlocuiri, rezultă :

$$S = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \frac{3}{2} R \ln M + R \ln \frac{(2\pi)^{3/2} k^{5/2}}{N^{3/2} h^3} +$$

$$+ R \ln Z_e + \frac{5}{2} R \qquad (X, 1-37)$$

Ecuația (X, 1—37) este una din expresiile ecuației lui Sackur-Tetrode. Antepenultimul și ultimul termen conțin numai constante : $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg · molec.$^{-1}$ · grd^{-1}, $R = 1{,}98$ cal · mol · grd^{-1}, $h = 6{,}6256 \cdot 10^{-27}$ erg · s, $N = 6{,}0225 \cdot 10^{+23}$ molecule · mol^{-1}, atmosfera $= 1{,}01325 \cdot 10^6$ dyne · cm^{-2}. Suma numerică a termenilor constanți fiind — 2,31, ecuația (X, 1—37) poate fi scrisă sub forma :

$$S = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P\,(\text{atm}) + \frac{3}{2} R \ln M +$$

$$+ R \ln Z_e - 2{,}31,\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1} \qquad (X, 1-38)$$

Pentru condiții standard, $T = 298{,}16$K, $P = 1$ atm, expresia entropiei devine :

$$S(298{,}16\text{K}, 1\ \text{atm}) = \frac{3}{2} R \ln M + R \ln Z_e + 25{,}95,\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1}$$

$$(X, 1-39)$$

Pentru gazele monoatomice la care $Z_e = 1$, penultimul termen este zero, iar pentru cele la care $Z_e = 2$, acest termen este egal cu 1,37.

La gazele *biatomice*, funcția de partiție cuprinde în afară de Z_{tr}, funcția de partiție pentru rotație Z_r, de vibrația atomilor în moleculă Z_v și electronică Z_e. Ca și la gazele ideale, formate din particule monoatomice, Z_{tr} este și aici :

$$Z_{tr} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

Funcția de partiție pentru rotație Z_r este dată de relația[1] :

$$Z_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$

[1] Vol. II, 1, p. 222.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care I este momentul de inerție al moleculei iar σ, indicele său de simetrie. Acesta este egal cu unitatea pentru molecule biatomice heteronucleare și egal cu doi pentru cele homonucleare. Contribuția funcției de vibrație Z_v este [1]:

$$Z_v = (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^{-1}$$

în care ν reprezintă frecvența de vibrație a atomilor din moleculă. Valoarea funcției de partiție Z_v nu diferă sensibil de unitate, la temperatura standard sau la temperaturi mai scăzute.

Energia molară a gazului format din molecule biatomice constă, la rîndul său, din energia de translație E_{tr}, de rotație E_r și de vibrație E_v:

$$E = E_{tr} + E_r + E_v$$

Admițînd valabilitatea principiului echipartiției energiei pentru toate aceste forme de energie, se poate scrie:

$$E = 3\frac{RT}{2} + 2\frac{RT}{2} + 2\frac{RT}{2} = 7\frac{RT}{2}$$

Potrivit ecuației (X, 1—39) se obține pentru entropia molară a unui gaz biatomic:

$$S = R \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} V + R \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} + R \ln Z_e + \frac{7}{2} R \quad \text{(X, 1—40)}$$

Pentru funcția de partiție Z_v s-a luat valoarea unitate. Înlocuind masa m prin $\frac{M}{N}$ și volumul V prin $\frac{RT}{P}$ se obține ecuația:

$$S = \frac{7}{2} R \ln T - R \ln P_{atm} + \frac{3}{2} R \ln M + R \ln I - R \ln \sigma + R \ln Z_e + 174{,}75 \quad \text{(X, 1—41)}$$

Pentru entropia standard ($T = 298{,}16$K, $P = 1$ atm) rezultă expresia:

$$S(298{,}16\text{K}, P = 1 \text{ atm}) = \frac{3}{2} R \ln M + R \ln I - R \ln \sigma + R \ln Z_e + 214{,}0.$$

Termenul în Z_e este nul pentru moleculele obișnuite stabile[2] ($Z_e = 1$). Fac excepție O_2, pentru care $Z_e = 3$ și NO, pentru care $Z_e = 4$.

---

[1] Vol. II, 1, p. 227.
[2] Vol. II, 1, p. 241.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La evaluarea statistică a entropiei gazelor formate din molecule poliatomice se urmează o cale asemănătoare. Diferă însă expresiile funcțiilor de partiție rotațională și vibrațională precum și expresia energiei. Pentru molecule neliniare, funcția de partiție Z_r este de forma[1]:

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 I_x k\ T}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_y k\ T}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_z k\ T}{h^2}\right)^{1/2} \quad (X, 1-42)$$

unde I_x, I_y, I_z sînt momentele de inerție ale moleculei în raport cu axele de coordonate Ox, Oy, Oz, iar σ factorul de simetrie. Pentru moleculele poliatomice lineare, atît simetrice cît și nesimetrice, funcția de partiție Z_r se reduce la forma proprie moleculelor biatomice.

Funcția de partiție vibrațională este dată de expresia[2]:

$$Z_v = \Pi(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}})^{-1}$$

în care ν_i reprezintă frecvențele normale. Dacă molecula este formată din n atomi, atunci numărul frecvențelor normale este $(3n - 6)$ pentru moleculele nelineare și $(3n - 5)$, pentru cele lineare.

Principalele contribuții la energia moleculei sînt reprezentate prin energiile sale de translație, rotație și vibrație a atomilor din moleculă. Admițînd din nou valabilitatea principiului echipartiției energiei, expresia energiei devine:

$$E = 3\frac{RT}{2} + 3\frac{RT}{2} + (3n - 6)\,RT$$

pentru gaze formate din molecule neliniare și:

$$E = 3\frac{RT}{2} + 2\frac{RT}{2} + (3n - 5)\,RT$$

pentru gaze formate din molecule lineare. Gradele de libertate pentru vibrații activîndu-se în general la temperaturi ridicate, evaluarea exactă a energiei pentru asemenea temperaturi implică introducerea expresiei exacte a energiei de vibrație:

$$E = 3\frac{RT}{2} + 3\frac{RT}{2} + RT^2\frac{\partial \sum \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}})^{-1}}{\partial T}$$

i fiind egal cu $(3n - 6)$ pentru molecule nelineare și cu $(3n - 5)$ pentru cele lineare.

În tabloul X—2 sînt date valorile standard (la $T = 298{,}16$K și $P = 1$ atm), ale entropiilor unor gaze mono-, bi- și poliatomice deduse

[1] Vol. II, 1, p. 223.
[2] Vol. II, 1, p. 229.

din ecuațiile statistice, comparativ cu valorile entropiilor acelorași gaze obținute din măsurători calorimetrice experimentale de capacități calorifice, entalpii de topire, de vaporizare,...[1] În coloana a doua sînt date greutățile moleculare iar în coloana a treia, valorile momentelor de inerție

TABLOUL X—2

Entropiile standard ale cîtorva gaze. $T = 298{,}16$ K ; $P = 1$ atm

Gazul	M	$I \cdot 10^{40}$ g · cm²	$S_{stat.}$ cal · mol^{-1} · grd^{-1}	$S_{calor.}$ cal · mol^{-1} · grd^{-1}
He	4,00	—	30,13	30,4
Ne	20,18	—	31,95	35,0
A	39,94	—	36,98	36,8
Zn	65,37	—	38,5	38,4
Cd	112,40	—	40,1	40,0
Hg	200,59	—	41,8	41,3
N_2	28,02	13,8	45,78	45,9
O_2	32,00	19,34	49,03	49,1
HCl	36,47	2,765	44,61	44,5
HBr	80,92	3,35	47,48	47,6
NH_3	17,03	—	44,1	44,1
CO_2	44,01	—	47,5	47,6
CH_3Br	94,94	—	58,0	57,9

al moleculelor cîtorva gaze. Concordanța dintre valorile statistice ale entropiei și valorile sale calorimetrice experimentale este excelentă. Valori experimentale încă mai exacte se pot obține din determinările spectroscopice ale energiei de vibrație-rotație. Nu este exclus ca diferența observată la Hg între $S_{stat.}$ și $S_{calor.}$ să fie datorată unor imprecizii ale măsurătorilor calorimetrice.

Există însă un mic număr de molecule care prezintă discrepanțe între $S_{stat.}$ și $S_{calor.}$. Unele dintre ele sînt incluse în tabloul X — 3. În

TABLOUL X—3

Entropiile standard ale unor gaze perfecte. $T = 298{,}16$ K, $P = 1$ atm

Gazul	$S_{stat.}$ cal · mol^{-1} · grd^{-1}	$S_{calor.}$ cal · mol^{-1} · grd^{-1}	$S_{stat.} - S_{calor.}$	$S_{stat.} - S_{calor.}$ calculat
CO	47,31	46,27	1,04	$R \ln 2 = 1{,}37$
N_2O	52,57	51,41	1,46	$R \ln 2 = 1{,}37$
NO	50,43	49,69	0,74	$\frac{1}{2} R \ln 2 = 0{,}69$
H_2O	45,10	44,29	0,81	$R \ln \frac{3}{2} = 0{,}80$
D_2O	46,66	45,89	0,77	$R \ln \frac{3}{2} = 0{,}80$
H_2	31,29	29,64	1,59	$\frac{3}{4} R \ln 3 = 1{,}63$
D_2	34,62	33,89	0,73	$\frac{1}{3} R \ln 3 = 0{,}73$

[1] Pentru date mai complete : E. A. Moelwyn-Hughes, op. cit., p. 364, 423, 157.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fiecare caz, $S_{stat.} \neq S_{calor.}$. Solidele corespunzătoare prezintă deci, la 0K, imperfecțiuni de rețea — dezordini configurationale — în urma cărora probabilitatea lor de stare W este mai mare decît unitatea. Ia astfel ființă o *entropie reziduală* pe care o vom analiza mai amănunțit în cazul oxidului de carbon.

Într-un cristal de CO cu ordine configurațională perfectă, toate moleculele ar avea aceeași orientare:

CO CO CO CO CO
CO CO CO CO CO

Atomii de carbon și oxigen au dimensiuni suficient de apropiate pentru ca, din punct de vedere energetic, cristalele mixte, în care o parte din molecule cu oxigenul „în dreapta", o alta cu oxigenul „în stînga", să fie aproape tot atît de stabile ca și moleculele care ar avea oxigen numai la dreapta sau numai la stînga. La temperatura de congelare, cristalele formează, mai degrabă stările configurationale de forma:

CO OC OC CO CO
CO CO OC OC CO

decît aranjamentele ordonate de mai înainte. Cînd temperatura este coborîtă spre 0K, moleculele rămîn fixate în pozițiile inițiale. Numărul maxim posibil de stări microfizice W datorat acestei dezordini de configurație este 2^N, care corespunde la o entropie reziduală de $k \ln 2^N = N k \ln 2 = R \ln 2 = 1{,}37$ cal $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ grd^{-1}. Faptul că diferența $S_{stat.} - S_{calor.}$ este de numai 1,04 cal $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ grd^{-1} ne arată că, într-o oarecare măsură, există ordine în cristal.

Aceeași explicație poate fi extinsă la N_2O. Molecula N_2O fiind lineară, o parte din molecule pot avea oxigenul în dreapta NNO, pe cînd o altă parte, în stînga ONN.

Oxidul azotic NO se presupune că, la temperaturi coborîte, formează dimeri $(ON)_2$ care pot exista în două forme izomere, cu energii foarte apropiate. La o asemenea configurație corespunde o entropie reziduală $\frac{1}{2} k \ln 2^N = \frac{1}{2} R \ln 2$.

Pentru entropia reziduală a apei, explicația este mai complicată. O structură a gheței admisă de Pauling[1] prezintă o entropie reziduală egală cu $R \ln \frac{3}{2}$, în bun acord cu diferența $S_{stat.} - S_{calor.}$.

Entropia reziduală a hidrogenului H_2 și deuteriului D_2 este datorată existenței moleculelor orto și para [2]. La temperaturi ridicate fracțiile molare de echilibru ale celor două modificări din H_2 sînt [3]:

$$x_{orto} = \frac{3}{4}, \quad x_{para} = \frac{1}{4}$$

[1] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2680 (1935).
[2] Vol. II, 1, p. 243.
[3] Vol. II, 1, p. 261.

La acest amestec, care se menține și la 0K, corespunde entropia reziduală $\frac{3}{4} N k \ln 3 = 1{,}63 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1}$. La fel se explică entropia reziduală a deuteriului cu deosebirea că în acest caz fracțiunea molară de echilibru[1] a moleculelor orto $x_{\text{orto}} = \frac{2}{3}$ iar a moleculelor para $x_{\text{para}} = \frac{1}{3}$. Entropia reziduală este deci $\frac{1}{3} N k \ln 3 = 0{,}75$.

La alte gaze formate din molecule homopolare O_2, N_2, Cl_2,..., moleculele se află în starea rotațională de cel mai coborît nivel, $J = 0$ și o entropie reziduală nu este posibilă.

O mică contribuție la energia și entropia gazului perfect aduc și rotațiile interne[2] din molecule. Funcția de partiție pentru *rotația liberă* Z_{ri} este dată de expresia:

$$Z_{ri} = \frac{1}{\sigma_{\text{int}}} \left(\frac{8\pi^3 I_r k T}{h^2} \right)^{1/2} \qquad \text{(X, 1—43)}$$

unde I_r este momentul *redus* de inerție:

$$I_r = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

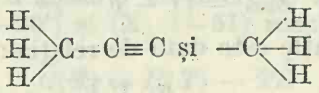
I_1 și I_2 fiind momentele de inerție ale celor două părți din moleculă în raport cu axa de rotație internă. Energiei de rotație internă liberă E_{ri} îi revine expresia:

$$E_{ri} = N k T^2 \frac{\partial \ln Z_{ri}}{\partial T} = \frac{1}{2} N k T \qquad \text{(X, 1—44)}$$

Din (X, 1—43) și (X, 1—44) rezultă pentru entropia de rotație internă liberă, S_{ri}:

$$S_{ri} = N k \ln \left[\frac{1}{\sigma_{\text{int.}}} \left(\frac{8\pi^3 I_r k T}{h^2} \right)^{1/2} \right] + \frac{1}{2} N k \qquad \text{(X, 1—45)}$$

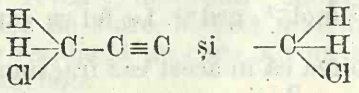
Aceste formule se aplică în mod riguros la gaze în care moleculele sînt formate din două giroscoape simetrice, iar cele două momente de inerție I_1, I_2 nu se schimbă în decursul rotației interne. Astfel, cele două grupe:



[1] Vol. II, 1, p. 263.
[2] Vol. II, 1, p. 232.

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

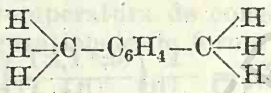
sînt giroscoape simetrice, spre deosebire de grupele:



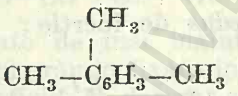
care nu îndeplinesc această cerință.

Ecuațiile (X, 1—44) și (X, 1—45) se pot aplica cu aproximație mulțumitoare și la molecule care nu constituie giroscoape simetrice dacă momentul de inerție al uneia din grupe (I_1 sau I_2) este mic în comparație cu momentele principale de inerție ale întregii molecule. Ecuațiile pot fi utilizate, fără erori sensibile la evaluarea contribuțiilor rotației interne ale toluenului $C_6H_5—CH_3$, deuterotoluenului $C_6H_5—CH_2D$ etc...

Dacă molecula conține două grupe capabile de rotație internă în raport cu nucleul benzenic cum este *para*-xilenul



sau trei asemenea grupe ca



funcția de partiție totală a rotației interne este egală cu produsul funcțiilor de partiție ale rotațiilor interne ale grupelor. Contribuția totală la funcțiile termodinamice rezultă atunci din însumarea contribuțiilor rotațiilor interne ale grupelor, cu condiția ca momentul de inerție al fiecărei grupe în raport cu axa de rotație corespunzătoare să fie mic, comparativ cu momentul de inerție al întregii molecule. Astfel, la mesitilen, energia E_{ri} este $\frac{3}{2} N\,k\,T$ iar contribuția rotațiilor sale interne la entropie este de trei ori valoarea dată de ecuația (X, 1—45).

Contribuțiile la funcțiile termodinamice, calculate statistic admițînd o rotație internă liberă, diferă de cele determinate calorimetric, la etan, n- și izobutan, alcool metilic și alte gaze. Aceste rezultate sugerează că la etan, n- și izobutan,... *rotația internă* a moleculelor este *frînată*[1]. Vom avea acum de deosebit două cazuri, după cum energia de rotație internă E_{ri} este mai mică sau mai mare decît potențialul maxim de frînare V_0.

Dacă $E_{ri} \ll V_0$, grupul rotitor din moleculă efectuează oscilații de torsiune în jurul poziției sale de energie minimă iar contribuția acestora la funcția de partiție moleculară este:

$$Z_{\text{tors.}} = (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^{-1}$$

unde frecvența de oscilație este dată de relația:

$$\nu = \frac{\sigma_i}{2\pi}\sqrt{\frac{V_0}{2I_r}} \qquad \text{(X, 1—46)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 234.

Funcția de partiție $Z_{tors.}$ fiind identică cu Z_v a oscilatorului armonic, tratarea rotației interne sub condiția $E_{rt} \ll V_0$ este denumită *aproximația oscilatorului linear*.

Cînd $E_{rt} \gg V_0$, se poate arăta că funcția de partiție Z_{rt} este de forma[1]:

$$Z_{rt} = \frac{1}{\sigma_i} e^{-\frac{V_0}{2kT}} \left(\frac{8\pi^3 I_r k T}{h^2} \right)^{1/2} \qquad (X, 1-47)$$

Au fost întocmite tabele care permit evaluarea contribuției rotației interne frînate la valoarea entropiei pentru diferitele valori ale potențialului V_0 și ale funcției de partiție Z_{rt}[2].

Energia liberă F și entalpia liberă G sînt ultimele funcții termodinamice care urmează să fie considerate. Înlocuind în expresia energiei libere (VIII, 1—3) energia internă E prin expresia sa din (X, 1—19) iar entropia S prin (X, 1—28) rezultă:

$$F(T, V) = \left[E(T_0) - T S(T_0 V_0) + \int_{T_0}^{T} C_V dT - T \int_{T_0}^{T} \frac{C_V}{T} dT + \right.$$

$$\left. + RT \ln V_0 \right] - RT \ln V \qquad (X, 1-48)$$

Pentru volumul $V_0 = 1$, paranteza mare devine o funcție numai de temperatură, pe care însemnînd-o cu $\overset{*}{F}(T)$, putem scrie:

$$F(T, V) = \overset{*}{F}(T) - RT \ln V \qquad (X, 1-49)$$

La fel, înlocuind în entalpia liberă (VIII, 1—10) funcțiile H și S prin expresiile lor din (X, 1—20) și (X, 1—26) se obține:

$$G(T, P) = \left[H(T_0) - T S(T_0, P_0) + \int_{T_0}^{T} C_p dT - T \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT - \right.$$

$$\left. - RT \ln P_0 \right] + RT \ln P \qquad (X, 1-50)$$

Înlocuind paranteza mare prin $\overset{*}{G}(T)$ la $P_0 = 1$, ecuația ia forma:

$$G(T, P) = \overset{*}{G}(T) + RT \ln P \qquad (X, 1-51)$$

Entalpia liberă molară a gazului ideal crește logaritmic cu presiunea. Din (X, 1—21), (X, 1—26') și (X, 1—51) rezultă:

$$\overset{*}{G}(T) = H(T) - T\overset{*}{S} \qquad (X, 1-52)$$

---

[1] Vol. II, 1, p. 238—239.

[2] G. N. Lewis, M. Randall, „Thermodynamics", revised by K. S. Pitzer and L. Brewer, New York, Toronto, London, 1961, p. 445.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru H nefiind necesar superscript deoarece entalpia gazului perfect nu depinde de presiune.

Ecuația statistică clasică a energiei libere F, dedusă admițînd discernabilitatea particulelor, a fost formulată anterior[1]. O expresie corectă se obține însă utilizînd pentru entropie ecuația (X, 1—34), bazată pe indiscernabilitatea particulelor. Din (VIII, 1—3) și (X, 1—34) rezultă:

$$F = -NkT\ln\frac{Z}{N} - kNT \qquad (X, 1-53)$$

Entalpiei libere G îi revine atunci expresia încă mai simplă:

$$G = -NkT\ln\frac{Z}{N} \qquad (X, 1-54)$$

Pentru un gaz monoatomic la temperaturi la care activarea electronică este neglijabilă:

$$Z = Z_{tr}Z_e = Z_{tr}g_{e0}e^{-\frac{\varepsilon_{e0}}{kT}}$$

g_{e0} fiind degenerarea la cel mai coborît nivel electronic. Urmează astfel:

$$G = -NkT\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3}Vg_{e0}\right] + N\varepsilon_{e0} \qquad (X, 1-55)$$

Cum într-un gaz ideal $V = \frac{NkT}{P}$, se obține ecuația echivalentă:

$$G = -NkT\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\frac{kT}{P}g_{e0}\right] + E^0 \qquad (X, 1-56)$$

deoarece $N\varepsilon_{e0} = E^0$. Acest rezultat se mai poate scrie sub forma:

$$\frac{G - E^0}{T} = -Nk\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\frac{kT}{P}g_{e0}\right] \qquad (X, 1-57)$$

în care presiunea P este exprimată în unități egale cu $1{,}01325 \cdot 10^6$ dyne $\cdot$ cm^{-2}.

Pentru gaze ideale formate din molecule biatomice, în expresia funcției de partiție Z intră alături de Z_{tr} și Z_e, funcția de partiție rotațională și vibrațională:

$$G = -NkT\ln\frac{Z_{tr}Z_rZ_vZ_e}{N}$$

[1] Vol. II, 1, p. 213.

Făcînd în funcţia Z_r substituţia:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \theta_r$$

în care θ_r reprezintă temperatura caracteristică de rotaţie[1], rezultă:

$$Z_r = \frac{T}{\sigma \theta_r}$$

Punînd $\frac{h\nu}{k} = \theta_v$, în funcţia Z_v, se obţine relaţia:

$$Z_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}}$$

unde θ_v este temperatura caracteristică de vibraţie[2]. În urma acestor înlocuiri expresia statistică a entalpiei libere a gazului format din molecule biatomice devine:

$$G = -NkT \ln \left[\frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{P} \cdot \frac{T}{\sigma \theta_r} \frac{g_{e0}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \right] + N \varepsilon_{e0} \quad (X, 1-58)$$

Deoarece $N \varepsilon_{e0} = E_0^0$, rezultatul mai poate fi scris sub forma:

$$\frac{G_T^0 - E_0^0}{T} = -Nk \ln \left[\frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{P} \cdot \frac{T}{\sigma \theta_r} \frac{g_{e0}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \right]$$

în care G_T^0 reprezintă entalpia liberă pentru $P = 1{,}01325 \cdot 10^6$ dine $\cdot$ cm^{-2}.

În gazele formate din molecule poliatomice, termenul $1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}$ se înlocuieşte printr-un produs de termeni similari iar în moleculele nelineare, termenul $\frac{T}{\sigma \theta_r}$ se înlocuieşte prin termenul[3] $\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\pi T^3}{\theta_1 \theta_2 \theta_3} \right)^{1/2}$.

În tabloul X — 4 sînt date valorile funcţiei de entalpie liberă $-\frac{G_T^0 - E_0^0}{T}$ la mai multe temperaturi, pentru cîteva gaze. În alte tablouri[4] sînt date funcţiile de entalpie liberă $\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$, la care, pentru gazele perfecte se poate trece uşor de la $\frac{G_T^0 - E_0^0}{T}$.

---

1) Vol. II, 1, p. 219.
2) Vol. II, 1, p. 226.
3) Vol. II, 1, p. 223.
4) D. R. Stull, E. F. Westrum, G. C. Sinke, op. cit., p. 199 şi următoare.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL X–4

Funcția de entalpie liberă $-\frac{G_T^0 - E_0^0}{T}$ *pentru cîteva gaze*

Temperatura, K	298,16	600	1 000	1 500
$-\frac{G_T^0 - E_0^0}{T}$, cal · mol^{-1} · grd^{-1}				
H	22,43	25,90	28,44	30,49
H_2	24,42	28,94	32,74	35,59
O_2	42,06	45,67	50,94	53,81
CO	40,35	45,22	48,86	51,85
CO_2	43,55	49,24	54,10	58,21
H_2O	37,17	42,77	47,02	50,62
C_2H_2	39,98	45,68	52,01	57,23
C_6H_6	52,93	63,74	76,39	90,45

2. AMESTECURI DE GAZE IDEALE

Deoarece între particulele din gazele ideale nu se fac simțite forțe — interacțiuni — majoritatea proprietăților amestecurilor acestor gaze se compun aditiv din suma proprietăților gazelor componente. Astfel, dacă se amestecă k gaze ideale care, la aceeași temperatură T și presiune P, ocupă separat volumele V_1, V_2, ..., V_k, volumul amestecului V rezultat se compune din suma volumelor celor k gaze :

$$V = V_1 + V_2 + \ldots + V_k = \sum V_i$$

Cum :

$$V_i = \frac{n_i RT}{P}$$

n_i fiind numărul de moli din gazul i, iar $\sum V_i = V$, rezultă :

$$PV = \sum n_i R\,T \qquad (X, 2–1)$$

Este ecuația de stare a unui amestec de gaze ideale. Amestecul gazos urmează deci aici aceeași lege ca și un gaz unic. Scriind ecuația (X, 2–1) sub forma :

$$P = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \ldots = P_1 + P_2 + \ldots$$

P_1, P_2, ... fiind presiunile parțiale ale gazelor componente, la același volum V, presiunea amestecului este deci egală cu suma presiunilor gazelor componente, dacă fiecare din acestea ar ocupa volumul oferit amestecului. O altă expresie se obține împărțind în ambii membri ai egalității prin Σn_i :

$$PV = \sum x_i R\,T \qquad (X, 2–2)$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ reprezintă fracția molară a componentului i, iar $V = \frac{V}{\sum n_i}$, volumul molar al amestecului. Se poate ușor observa că presiunea parțială P_i a unuia din gazele componente este egală cu produsul $x_i P$ dintre fracția sa molară x_i și presiunea totală P.

Ținînd seamă de (X, 2—2) se poate arăta că coeficienților de dilatare, de compresibilitate..., ai amestecului gazos le revin valorile din gazul ideal unic.

Din comportarea aditivă a energiei interne E și a entalpiei H, rezultă :

$$E = n_1E_1 + n_2E_2 + \ldots + n_kE_k = \sum n_iE_i \qquad (X,\ 2—3)$$

$$H = n_1H_1 + n_2H_2 + \ldots + n_kE_k = \sum n_iH_i \qquad (X,\ 2—4)$$

unde E_1, E_2,... sînt energii interne molare ale componentelor iar H_1, H_2,... entalpiile molare ale acestora ; E și H reprezintă energia și entalpia amestecului. Derivînd în raport cu temperatura în ambii membri ai ecuațiilor, se obțin relațiile :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \sum n_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial T}\right)_V = \sum n_i C_{V_i} \qquad (X,\ 2—5)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \sum n_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_P = \sum n_i C_{P_i} \qquad (X,\ 2—6)$$

în care C_V și C_P sînt capacitățile calorifice ale amestecului iar C_{V_i}, C_{P_i} capacitățile calorifice molare ale componentelor.

Din ecuațiile precedente se pot obține alte expresii ale funcțiilor E și H :

$$E = E_0 + \int_0^T C_V \, dT = E_0 + \sum \int_0^T n_i C_{V_i} \, dT \qquad (X,\ 2—7)$$

$$H = H_0 + \int_0^T C_P \, dT = H_0 + \sum \int_0^T n_i C_{P_i} \, dT \qquad (X,\ 2—8)$$

Pentru un amestec gazos, principiul întîi poate fi formulat astfel :

$$dQ = \sum n_i C_{V_i} \, dT + \sum n_i P \, dV_i \qquad (X,\ 2—9)$$

$$dQ = \sum n_i C_{P_i} \, dT - \sum n_i V_i \, dP \qquad (X,\ 2—10)$$

Entropia unui amestec gazos diferă de suma entropiilor gazelor separate deoarece interdifuzia gazelor fiind un fenomen ireversibil, în urma amestecării entropia crește. În adevăr, să considerăm un sistem

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAȘI

format din mai multe gaze, închise într-un cilindru și separate prin pereții diatermici A, B,..., K, dar toate la aceeași temperatură T și presiune P: fig. X—1. Fie S_1, S_2,..., S_k entropiile lor molare, n_1, n_2,..., n_k canti-

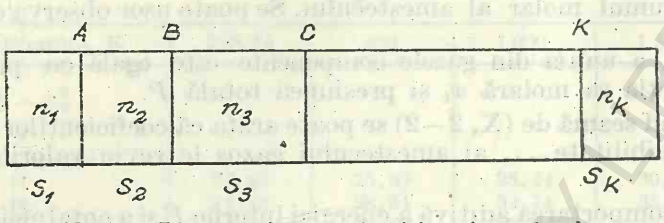


Fig. X—1. — Pentru evaluarea entropiei unui amestec de gaze.

tățile, exprimate în moli, iar V_1, V_2,..., V_k volumele, din fiecare gaz. Înainte de amestecare entropia S a sistemului este, evident:

$$S = n_1S_1 + n_2S_2 + \ldots + n_kS_k = \sum n_iS_i \qquad (X, 2—11)$$

Entropia molară S_i a unuia din gaze, i, este dată de cunoscuta relație:

$$S_i = C_{V_i} \ln T + R \ln \frac{V_i}{n_i} + (S_{0V})_i$$

Îndepărtînd pereții despărțitori A, B,..., K, gazele interdifuzează, pentru a forma un amestec omogen. După amestecare, același gaz i, ocupă volumul $V_1 + V_2 + \ldots + V_k = \sum V_i$ și entropia sa S_i' devine:

$$S_i' = C_{V_i} \ln T + R \ln \frac{\sum V_i}{n_i} + (S_{0V})_i \qquad (X, 2—12)$$

Formînd diferența $S_i' - S_i$, rezultă:

$$S_i' - S_i = R \ln \frac{\sum V_i}{V_i}$$

Dar, $V_i = \frac{RT}{P} n_i$, $\sum V_i = \frac{RT}{P} \sum n_i$; deci $\frac{\sum V_i}{V_i} = \frac{\sum n_i}{n_i} = \frac{1}{x_i}$, x_i fiind

fracția molară a gazului i din amestec. Rezultatul precedent poate fi scris sub forma:

$$S_i' = S_i - R \ln x_i \qquad (X, 2—13)$$

Entropia amestecului S_a fiind egală cu $\sum n_i S_i'$, se obține expresia:

$$S_a = \sum n_iS_i - R \sum n_i \ln x_i \qquad (X, 2—14)$$

Cum fracția molară x_i este subunitară, termenul al doilea din dreapta egalității este pozitiv: entropia S_a a unui amestec gazos este mai mare

decît suma entropiilor gazelor separate. Această propoziție formează *paradoxul lui Gibbs*. Termenul $-R\sum n_i \ln x_i$ din (X, 2—14) constituie *entropia de amestecare*.

Însemnînd entropia de amestecare prin ΔS_{mix}, rezultă relația:

$$\Delta S_{mix} = -R\sum n_i \ln x_i \qquad (X, 2—15)$$

Împărțind prin $\sum n_i$ se obține entropia molară de amestecare ΔS_{mix}:

$$\Delta S_{mix} = -R\sum x_i \ln x_i \qquad (X, 2—16)$$

Pentru un amestec binar de gaze, entropia molară de amestecare devine:

$$\Delta S_{mix} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \qquad (X, 2—17)$$

x_1 și x_2 fiind fracțiile molare ale celor două gaze din amestec.

Energia liberă F a unui amestec de gaze ideale se obține imediat din ecuațiile (VIII, 1—3), (X, 2—3) și (X, 2—14):

$$F = \sum n_i E_i - T\sum n_i S_i + R\,T\sum n_i \ln x_i \qquad (X, 2—18)$$

Tot astfel, din (VIII, 1—11), în care $H = E + PV$, (X, 2—4) și (X, 2—14) se obține expresia entalpiei libere a amestecului gazos:

$$G = \sum n_i H_i - T\sum n_i S_i + R\,T\sum n_i \ln x_i \qquad (X, 2—19)$$

Dezvoltînd entropiile S_i, ecuațiile (X, 2—18) și (X, 2—19) mai pot fi puse sub formă:

$$F = \sum n_i E_i - T(\sum n_i C_{V_i} \ln T + \sum n_i S_{0V_i}) - RT\sum n_i \ln x_i V =$$

$$= \overset{*}{F}(T, n) - RT\sum n_i \ln x_i V \qquad (X, 2—20)$$

$$G = \sum n_i H_i - T(\sum n_i C_{P_i} \ln T + \sum n_i S_{0P_i}) + RT\sum n_i \ln x_i P =$$

$$= \overset{*}{G}(T, n) + RT\sum n_i \ln x_i P \qquad (X, 2—21)$$

Din ecuațiile (X, 2—18) și (X, 2—19) rezultă următoarele potențiale chimice ale componentului i din amestec:

$$\mu_i(F) = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_1, n_2 \ldots} = E_i - T\,S_i + RT \ln x_i \qquad (X, 2—22)$$

$$\mu_i(G) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_1, n_2 \ldots} = H_i - T\,S_i + RT \ln x_i \qquad (X, 2—23)$$

BCUIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Numai derivarea ultimului termen din (X, 2—18) sau (X, 2—19) necesită o dezvoltare. În adevăr:

$$\frac{\partial}{\partial n_i}\sum n_i \ln x_i = \frac{\partial}{\partial n_i}\left[n_i \ln \frac{n_1}{\sum n_i} + n_2 \ln \frac{n_2}{\sum n_i} + \ldots + n_i \ln \frac{n_i}{\sum n_i} + \ldots\right] =$$

$$= \frac{\partial}{\partial n_i}[n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2 + \ldots + n_i \ln n_i - \sum n_i \ln \sum n_i] =$$

$$= [(1 + \ln n_i) - (1 + \ln \Sigma n_i)] = \ln \frac{n_i}{\sum n_i} = \ln x_i$$

Potențialelor chimice li se pot da și alte expresii, utile în termodinamica chimică. Vom considera numai potențialul chimic din (X, 2—18) pe care-l vom însemna simplu cu μ_i. Înlocuind funcțiile H_i și S_i prin expresiile lor din (X, 1—20) și (X, 1—22), rezultă:

$$\mu_i = H_{0i} + \int_0^T C_{Pi}\,dT - T[C_{Pi} \ln T - R \ln P + (S_{0P})_i] + RT \ln x_i$$

sau:

$$\mu_i = H_{0i} + \int_0^T C_{Pi}\,dT - T[C_{Pi} \ln T + (S_{0P})_i] + RT \ln P + RT \ln x_i$$

Primii 4 termeni din dreapta egalității depind numai de temperatură și pot fi înlocuiți printr-o funcție de temperatură $\overset{*}{\mu}(T)$. Atunci:

$$\mu_i = \overset{*}{\mu}(T) + RT \ln P + RT \ln x_i \qquad \text{(X, 2—24)}$$

Potențialul chimic este o funcție complicată de temperatură dar o funcție simplă de presiune și concentrație. Putem scrie de asemenea:

$$\mu_i = \overset{*}{\mu}(T) + RT \ln x_i P \qquad \text{(X, 2—25)}$$

unde $x_i P$ este presiunea parțială P_i a gazului component i din amestec:

$$\mu_i = \overset{*}{\mu}(T) + RT \ln P_i$$

Așa cum reiese din (X, 2—24) și (X, 2—25) potențialul chimic al unui component dintr-un amestec de gaze ideale depinde de temperatura și presiunea amestecului și de concentrația componentului.

Pentru prezentarea statistică a funcțiilor termodinamice ale amestecurilor de gaze ideale, să începem cu determinarea expresiei entropiei amestecului. Să considerăm, în acest scop, entropia unui sistem de mai

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

multe gaze, la aceeași presiune P, separate prin pereți diatermici (fig. X—1). La expresia entropiei sistemului (X, 2—11) corespunde ecuația statistică :

$$S = \frac{E}{T} + n_1\left(R\ln\frac{Z_1}{N} + R\right) + n_2\left(R\ln\frac{Z_2}{N} + R\right) + \ldots \quad (X, 2—26)$$

unde $E = \sum n_i E_i$ iar $Z_1, Z_2, \ldots$ sînt funcțiile de partiție ale gazelor care compun amestecul. Să separăm funcțiile de partiție pentru translație, punînd :

$$Z_1 = \frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2}}{h^3} V_1 Z_1', \qquad Z_2 = \frac{(2\pi m_2 kT)^{3/2}}{h^3} V_2 Z_2', \ldots$$

$m_1, m_2, \ldots$ fiind masele moleculelor gazelor 1, 2, ... și Z_i' reprezentînd produse de funcții de partiție de forma $Z_r Z_v Z_e$. Ecuația (X, 2—26) poate fi scrisă deci sub forma :

$$S = \frac{E}{T} + n_1\left[R\ln\frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2}}{N h^3} V_1 Z_1' + R\right] +$$

$$+ n_2\left[R\ln\frac{(2\pi m_2 kT)^{3/2}}{N h^3} V_2 Z_2' + R\right] + \ldots \quad (X, 2—27)$$

După amestecarea gazelor, volumele $V_1, V_2, \ldots$ sînt înlocuite prin volumul total al amestecului : $V_1 + V_2, \ldots = \Sigma V_i$ și entropia amestecului S_a devine :

$$S_a = \frac{E}{T} + n_1\left[R\ln\frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2}}{N h^3}\sum V_i Z_1' + R\right] +$$

$$+ n_2\left[R\ln\frac{(2\pi m_2 kT)^{3/2}}{N h^3}\sum V_i Z_2' + R\right] + \ldots \quad (X, 2—28)$$

Entropia de amestecare ΔS_{mix} se obține formînd diferența $S_a - S$. Efectuînd calculele rezultă :

$$\Delta S_{mix} = n_1 R\ln\frac{\sum V_i}{V_1} + n_2 R\ln\frac{\sum V_i}{V_2} + \ldots = R\sum n_i \ln\frac{\sum V_i}{V_i} \quad (X, 2—29)$$

Am arătat însă mai sus că $\frac{\sum V_i}{V_i} = \frac{1}{x_i}$. Regăsim astfel, pentru entropia de amestecare expresia (X, 2—15).

Energia liberă F a unui amestec gazos format din n_1 moli gaz de energie liberă molară F_1, n_2 moli gaz de energie liberă molară F_2... se obține

BUCIASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

însumînd produsele $n_i F_i$. Ținînd seama de expresia statistică (X, 1—53) a energiei libere a unui gaz unic, rezultă:

$$F = -n_1\left(N kT \ln \frac{Z_1}{N} + N kT\right) - n_2\left(N kT \ln \frac{Z_2}{N} + N kT\right) \ldots = \tag{X, 2—30}$$

$$= -\sum n_i\left(N kT \ln \frac{Z_i}{N} + N kT\right)$$

Tot astfel, se poate scrie pentru entalpia liberă:

$$G = -n_1 N kT \ln \frac{Z_1}{N} - n_2 N kT \ln \frac{Z_2}{N} \ldots = -\sum n_i N kT \ln \frac{Z_i}{N} \tag{X, 2—31}$$

Potențialul chimic μ_i provenit din entalpia liberă, devine astfel:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} = -N k T \ln \frac{Z_i}{N}$$

Comparînd acest rezultat cu (X, 1—54) rezultă că potențialul chimic al unui component din amestecul gazos este egal cu entalpia sa liberă, ca gaz unic. Pentru evaluarea sa statistică urmează să se cunoască expresiile funcțiilor de partiție care compun funcția G. Astfel, pentru gaze formate din particule monoatomice:

$$\mu_i = -N kT \frac{(2\pi m_i kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{kT}{P} g_{e0} \tag{X, 2—32}$$

unde, la presiunea de 1 atm, $P = 1{,}01325 \cdot 10^6$ dine $\cdot$ cm^{-2}. Tot astfel, pentru gaze bi- și poliatomice, potențialul chimic μ_i este identic cu entalpia liberă corespunzătoare. Pentru gaze biatomice, de exemplu, potențialul chimic este dat de (X, 1—58).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XI

GAZE REALE

Gazele reale sînt fluide dense, supuse la presiuni mari, comparativ cu gazele ideale. Din cauza fracțiunii importante, din volumul gazului, ocupată de moleculele sale și a interacțiilor moleculare, gazele reale se abat de la comportarea simplă a gazelor ideale care se oglindește în simplitatea ecuației lor de stare. Ecuațiile de stare ale gazelor reale sînt în general mai complicate, mai ales atunci cînd se cere ca ele să redea cu acurateță fenomenele la presiuni ridicate. Principalele lor ecuații de stare au fost prezentate și analizate anterior [1]. Dintre acestea ne vom referi mai des la ecuația virială de stare, ai cărei parametri — coeficienții viriali — au o fundamentare teoretică solidă [2].

Vom urma și aici calea cunoscută din capitolul precedent. Vom aborda mai întîi funcțiile termodinamice ale gazelor reale unice și vom trece apoi la funcțiile termodinamice ale amestecurilor de gaze reale.

1. GAZE REALE SINGULARE

Pentru a deduce funcțiile termodinamice ale unui gaz real îl vom lăsa să se destindă izoterm, de la volumul V sau presiunea P la care se află, la un volum foarte mare V^{id} sau presiune foarte mică P^{id}, care marchează trecerea la starea de gaz ideal; se evaluează apoi variația suferită în această transformare de funcția termodinamică considerată.

Astfel, în cazul capacității calorifice C_V a gazului real, odată cu dilatarea izotermă în care $V \to V^{id}$, capacitatea calorifică molară $C_V \to C_V^{id}$ aceasta din urmă fiind capacitatea calorifică corespunzătoare a unui gaz ideal. Pentru această transformare se poate scrie:

$$C_V^{id} = C_v + \int_V^{V^{id}} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T dV \text{ sau } C_v = C_V^{id} - \int_V^{V^{id}} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T dV = C_V^{id} - \tag{XI, 1—1}$$

$$- \int_V^{\infty} \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T dV$$

Pentru schimbarea limitei superioare de integrare se ține seamă de condiția că de la V^{id} la un volum infinit, fluidul se comportă ca gaz ideal, pen-

---

[1] Vol. II, 1, p. 388—453.
[2] Vol. II, 1, p. 414—138.

tru care, potrivit ecuației (X, 1—10) $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$ și deci $\int_{V^{id}}^{\infty}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T dV = 0$. Ținînd seamă de relația (VII, 2—9), expresia (XI, 1—1) devine:

$$C_V = C_V^{id} - \int_V^{\infty} T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V dV \qquad \text{(XI, 1—2)}$$

Pentru a pune în valoare acest rezultat, urmează să se facă uz de o ecuație de stare în care presiunea P să poată fi exprimată în funcție de volumul V și temperatura T. Această condiție este îndeplinită de ecuația lui van der Waals, ecuația virială[1] și mai multe ecuații empirice[2]: ecuația lui Clausius, a lui Dieterici, a lui Beattie-Bridgeman și altele. Aplicînd, spre exemplu, ecuația virială:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \ldots$$

și reținînd numai primii doi termeni din dezvoltare, se obține expresia:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B(T)\,RT}{V^2}$$

Efectuînd operațiile de derivare, rezultă:

$$T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = \frac{RT}{V^2}\left(2\frac{\partial B}{\partial T} + T\frac{\partial^2 B}{\partial T^2}\right)$$

Integrînd, se obține:

$$C_V = C_V^{id} - \frac{RT}{V}\left(2\frac{\partial B}{\partial T} + T\frac{\partial^2 B}{\partial T^2}\right)$$

Pentru evaluarea parantezei urmează să se țină seamă de expresia coeficientului virial B[3]:

$$B(T) = -\frac{N}{2}\int_0^{\infty}\left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1\right) 4\pi r^2 dr$$

Dacă gazul este format din molecule monoatomice, $C_V^{id} = \frac{3}{2}R$. Pentru gaze poliatomice trebuie utilizate ecuații corespunzătoare[4].

---

1) Vol. II, 1, p. 414, ecuația (XVIII, 1—1).
2) Vol. II, 1, p. 436—446.
3) Vol. II, 1, p. 425, ecuația (XVIII, 2—53); p. 424; ecuația (XVIII, 2—49) și p. 421.
4) Spre exemplu vol. II, 1, p. 265, ecuația (VIII, 3—10).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a deduce ecuația capacității calorifice C_P, se lasă gazul să se destindă izoterm de la presiunea P la presiunea foarte mică P^{id}. Aplicînd procedeul de mai sus, se obține expresia:

$$C_P = C_P^{id} + \int_0^P \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T dP \qquad \text{(XI, 1—3)}$$

Ținînd seamă de relația (VII, 2—10), expresia ia forma:

$$C_P = C_P^{id} - \int_0^P T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dP \qquad \text{(XI, 1—4)}$$

O cale mai simplă constă în aplicarea relației (VII, 2—6) dintre C_P și C_V:

$$C_P = C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(XI, 1—5)}$$

Dacă se cunoaște C_V, metoda se reduce la simple operații de derivare.

Pentru evaluarea energiei interne E a gazului real, la destinderea sa izotermă de la V la V^{id}, corespunde $E \to E^{id}$ și în consecință:

$$E = E^{id} - \int_V^{V^{id}} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = E^{id} - \int_V^{\infty} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \qquad \text{(XI, 1—6)}$$

E^{id} fiind energia internă a gazului ideal. Înlocuind derivata parțială de sub integrală prin expresia sa din (VII, 2—2) se obține rezultatul dorit:

$$E = E^{id} + \int_V^{\infty} \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV \qquad \text{(XI, 1—7)}$$

Înlocuind energia internă E^{id} prin expresia sa din (X, 1—19) se obține ecuația echivalentă:

$$E = \int_0^T C_V^{id} dT + \int_0^{\infty} \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV + E_0^{id}$$

cantitățile C_V^{id}, E_0^{id} referindu-se la gazul perfect.

Prin același procedeu se obține, pentru entalpia H a gazului real:

$$H = H^{id} + \int_0^P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \qquad \text{(XI, 1—8)}$$

Avînd în vedere ecuația (VII, 2—4) rezultă:

$$H = H^{id} + \int_0^P \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP \qquad \text{(XI, 1—9)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

O expresie echivalentă se obține ținînd seamă de (X, 1—20):

$$H = \int_0^T C_P^{id} dT + \int_0^P \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP + H_0^{id} \quad \text{(XI, 1—10)}$$

Repetînd operația pentru $S \to S^{id}$ cînd $V \to V^{id}$, se obține

$$S = S^{id} - \int_V^{V^{id}} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{(XI, 1—11)}$$

S^{id} fiind entropia gazului ideal corespunzător. Comparînd acest rezultat cu (VII, 1—18), ecuația (XI, 1—11) devine:

$$S = S^{id} - \int_V^{V^{id}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad \text{(XI, 1—12)}$$

Entropia S^{id} poate fi înlocuită prin expresia sa din (VI, 1—20) se obține astfel o formulă mai dezvoltată a entropiei S:

$$S = C_V^{id} \ln T + R \ln V^{id} - \int_V^{V^{id}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + S_{0V}^{id} \quad \text{(XI, 1—13)}$$

O expresie liberă de volumul arbitrar V^{id} se obține cu ajutorul egalității:

$$R \ln V^{id} = \int_V^{V^{id}} R \frac{dV}{V} + R \ln V$$

Ținînd seamă de aceasta, (XI, 1—13) devine:

$$S = C_V^{id} \ln T + R \ln V + \int_V^{V^{id}} \left[\frac{R}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dV + S_{0V}^{id}$$

sau:

$$S = C_V^{id} \ln T + R \ln V + \int_V^{\infty} \left[\frac{R}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dV + S_{0V}^{id} \quad \text{(XI, 1—14)}$$

O expresie echivalentă cu (XI, 1—11) se obține lăsînd gazul să se destindă de la presiunea P la P^{id}:

$$S = S^{id} + \int_{P^{id}}^{P} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{(XI, 1—15)}$$

Înlocuind derivata parțială de sub integrală prin expresia sa din (VII, 1—15) și entropia S^{id} prin expresia sa din (VI, 1—20) rezultă:

$$S = C_P^{id} \ln T - R \ln P^{id} - \int_{P^{id}}^{P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + S_{0P}^{id}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Observînd relația :

$$-R\ln P^{id} = \int_{p^{id}}^{P} R\frac{dP}{P} - R\ln P$$

se obține o expresie a entropiei S, liberă de cantitatea arbitrară $R\ln P^{id}$:

$$S = C_P^{id}\ln T - R\ln P + \int_0^P \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP + S_{0P}^{id} \quad \text{(XI, 1—16)}$$

Energia și entalpia liberă F, G se pot obține din ecuațiile precedente ale energiei interne, entalpiei și entropiei sau aplicînd metoda generală a destinderii gazului real de la V, P la V^{id}, P^{id} și evaluînd variațiile funcțiilor F, G datorate destinderii. Astfel, din ecuația (VIII, 1—3), (X, 1—19) și (XI, 1—14) rezultă :

$$F = E_0^{id} + \int_0^T C_V^{id}\,dT - S_{0V}^{id}\,T - TC_V^{id}\ln T - RT\ln V + \int_V^\infty \left[P - \frac{RT}{V}\right]dV \quad \text{(XI, 1—17)}$$

Primii 4 termeni din dreapta egalității sînt funcții numai de temperatură. Înlocuind-o printr-o funcție unică $\overset{*}{F}(T)$, expresia precedentă ia forma simplă :

$$F = \overset{*}{F}(T) - RT\ln V + \int_V^\infty \left[P - \frac{RT}{V}\right]dV \quad \text{(XI, 1—18)}$$

Comparînd acest rezultat cu (X, 1—49), observăm că cele două expresii diferă numai prin integrala din (XI, 1—18) care oglindește abaterea gazului real de la comportarea gazului ideal. Pentru acesta din urmă, parantezа de sub integrală este nulă și ecuația (XI, 1—18) se reduce la (X, 1—49).

Același rezultat se poate obține prin procesul de destindere al gazului real de la volumul V la V^{id}, cînd rezultă :

$$F = F^{id} - \int_V^{V^{id}} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{(XI, 1—19)}$$

Dar, potrivit ecuației a doua din (VIII, 2—11), $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$. În consecință :

$$F = F^{id} + \int_V^{V^{id}} P\,dV$$

Înlocuind energia liberă pentru gazul ideal, F^{id} :

$$F^{id} = E_0^{id} + \int_0^T C_V^{id}\,dT - S_{0V}^{id}T - TC_V^{id}\ln T - RT\ln V^{id}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care:

$$RT \ln V^{id} = \int_V^{V^{id}} RT \frac{dV}{V} + RT \ln V$$

regăsim, după înlocuirea limitei superioare a integralei rezultate, expresia (XI, 1—17).

Urmînd aceleaşi căi, se obţine următoarea expresie pentru entalpia liberă G:

$$G = H_0^{id} + \int_0^T C_P^{id} dT - S_{0P}^{id} T - TC_P^{id} \ln T + RT \ln P + \int_0^P \left[V - \frac{RT}{P} \right] dP \qquad (XI, 1—20)$$

Înlocuind primii 4 termeni prin funcţia de temperatură $\overset{*}{G}(T)$ rezultă:

$$G = \overset{*}{G}(T) + RT \ln P + \int_0^P \left[V - \frac{RT}{P} \right] dP \qquad (XI, 1—21)$$

Rezultatul diferă de (X, 1—51) numai prin integrala din (XI, 1—21),

De observat că pentru a aduce entalpia liberă G a unui gaz real la o formulare simplă, comparabilă cu expresia entalpiei libere a gazului ideal, este suficient ca suma ultimilor doi termeni din (XI, 1—21) să fie înlocuită printr-o funcţie de forma $RT \ln a$. În urma acestei înlocuiri se obţine relaţia:

$$RT \ln a = RT \ln P + \int_0^P \left[V - \frac{RT}{P} \right] dP \qquad (XI, 1—22)$$

Mărimea a astfel definită este numită activitate termodinamică iar mărimea γ din expresia:

$$RT \ln \gamma = \int_0^P \left[V - \frac{RT}{P} \right] dP \qquad (XI, 1—23)$$

care oglindeşte abaterea gazului real de la comportarea gazelor ideale, este denumită *coeficient de activitate*. Din ultimele două ecuaţii rezultă:

$$a = \gamma P \qquad (XI, 1—24)$$

Pentru un gaz perfect, paranteza de sub integrală este egală cu zero, coeficientul γ ia valoarea unitate iar activitatea a devine identică cu presiunea gazului, P.

În urma introducerii noţiunii de activitate, entalpia liberă G din (XI, 1—21) poate fi scrisă sub forma:

$$G = \overset{*}{G}(T) + RT \ln a \qquad (XI, 1—25)$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Depinzînd numai de abaterile gazelor reale de la comportarea gazului ideal, noțiunile de activitate și coeficient de activitate au putut fi introduse anterior[1] în cadrul studiului acestor abateri.

Activitatea termodinamică mai poate fi definită în raport cu o stare de referință — standard — a gazului a cărui entalpie liberă este G^0, iar activitatea a^0 este egală cu unitatea:

$$G^0 = \overset{*}{G}(T) + RT \ln a^0$$

Formînd diferența $G - G^0$ și ținînd seamă de valoarea activității a^0, rezultă:

$$G - G^0 = RT \ln a \qquad \text{(XI, 1—26)}$$

Este o formulare frecventă a activității termodinamice a gazului real. Comparînd ecuațiile (XI, 1—25) și (XI, 1—26), se vede că $G^0 = \overset{*}{G}(T)$.

Ca și G, activitatea a depinde de presiune și temperatură. Dependența de presiune se obține imediat derivînd ecuația (XI, 1—25) în raport cu presiunea și observînd că G^0 (ca și $\overset{*}{G}$) depinde numai de temperatură. Ținînd seamă de a doua relație din (VIII, 2—12), rezultă:

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{RT} \qquad \text{(XI, 1—27)}$$

V, fiind volumul molar al gazului.

Derivînd aceeași ecuație în raport cu temperatura, rezultă:

$$\frac{\partial G}{\partial T} - \frac{\partial G^0}{\partial T} = -S + S^0 = \frac{G - H}{T} - \frac{G^0 - H^0}{T} = R \ln a + RT \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P$$

Din (XI, 1—25) se obține:

$$\frac{G}{T} - \frac{G^0}{T} = R \ln a$$

și în consecință:

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P = \frac{H^{id} - H}{RT^2} \qquad \text{(XI, 1—28)}$$

unde entalpia molară H^0 a fost înlocuită prin entalpia egală, H^{id}, a gazului ideal.

În literatura de specialitate se mai utilizează noțiunile de *fugacitate*, f și *coeficient de fugacitate*, $\frac{f}{P}$. Pentru a evita confuzii și a trata unitar temele ce urmează, vom folosi cu precădere noțiunile și denumirile de activitate și coeficient de activitate.

[1] Vol. II, 1, p. 358.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Activitatea și coeficienții de activitate se pot evalua atît pe cale grafică cît și analitică. Prin metoda grafică se reprezintă $\frac{1}{RT}\left(V-\frac{RT}{P}\right)$ în funcție de presiunea gazului, P; suprafața cuprinsă între curba obținută, axa absciselor și ordonata corespunzătoare presiunii pentru care

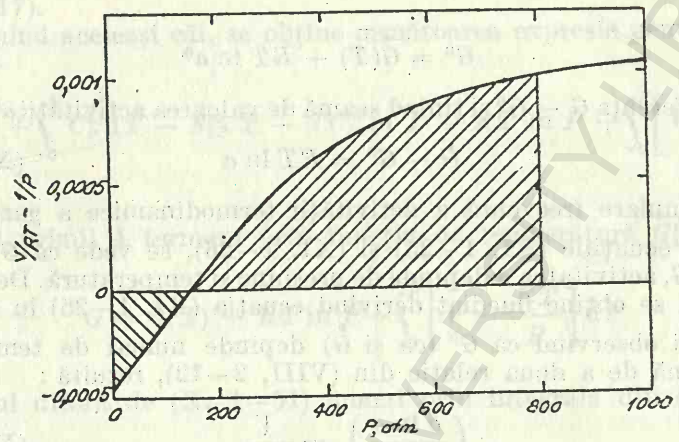


Fig. XI—1. — Expresia $\frac{1}{RT}\left(V-\frac{RT}{P}\right)$ în funcție de P, pentru azot.

se cere coeficientul de activitate, este egală cu logaritmul natural al acestuia. Aplicarea metodei presupune cunoașterea expresiei $\frac{1}{RT}\left(V-\frac{RT}{P}\right)$ pentru mai multe valori ale presiunii P.

TABLOUL XI—1

Coeficienții de activitate ai azotului [1]

P, atm	$\frac{1}{RT}\left(V-\frac{RT}{P}\right)$	γ
1	−0,00045	0,9955
10	−0,00043	0,9956
50	−0,00030	0,9812
100	−0,000146	0,9703
150	+0,000020	0,9672
200	0,000181	0,9731
300	0,000451	1,0055
400	0,000641	1,062
600	0,000874	1,239
800	0,000995	1,495
1000	0,001070	1,839

Pentru exemplificarea metodei redăm în tabloul XI—1 datele necesare pentru evaluarea coeficienților de activitate ai azotului, la temperatura de 0°C. Grafic, datele sînt reprezentate în figura XI—1.

De observat că la presiuni coborîte (sub 150 atm) aria este negativă. Pînă la presiunea de 400 atm, coeficienții de activitate ai azotului nu se îndepărtează sensibil de unitate; în aceste condiții activitatea gazului nu diferă apreciabil de presiunea sa. Aceste rezultate dovedesc că azotul își păstrează însușirile de gaz ideal într-un domeniu larg de presiuni. De la 400 atm în sus însă, abaterile sale de la comportarea ideală se accentuează repede.

[1] G. N. Lewis, M. Randall, op. cit., p. 189.

Pentru exemplificarea metodei analitice vom prezenta evaluarea coeficientului de activitate din al doilea coeficient virial. Vom utiliza în acest scop, ecuația virială în care factorul de compresibilitate este redat printr-o serie de puteri în raport cu presiunea, P[1], și care poate fi scrisă sub forma:

$$PV = RT + B'(T)\,P + C'(T)\,P^2 + \ldots$$

Pentru presiuni moderate, se pot reține numai primii doi termeni din dezvoltare:

$$PV = RT + B'(T)\,P \qquad \text{(XI, 1—29)}$$

În aceste condiții:

$$\frac{1}{RT}\left(V - \frac{1}{P}\right) = B'$$

și pentru coeficientul de activitate se obține relația:

$$\gamma = B'P \qquad \text{(XI, 1—30)}$$

Acest rezultat se poate pune imediat în valoare cu ajutorul ecuației de stare a lui Berthelot[2]:

$$PV = RT\left[1 + \frac{9\,P_r\tau}{128}(1 - 6\tau^2)\right]$$

în care τ fiind egal cu $\frac{1}{T_r} = \frac{T_c}{T}$, ecuația ia forma:

$$PV = RT + \frac{9RT_c}{128\,P_c}\,P\left(1 - 6\,\frac{T_c^2}{T^2}\right) \qquad \text{(XI, 1—31)}$$

P_c, T_c reprezintă presiunea și temperatura critică iar P_r, T_r, presiunea și temperatura redusă. Comparînd ecuațiile (XI, 1—29) și (XI, 1—31) se vede că ecuația lui Berthelot are formă virială în care coeficientului virial îi revine expresia:

$$B' = \frac{9\,R\,T_c}{128 P_c}\left(1 - 6\,\frac{T_c^2}{T^2}\right) \qquad \text{(XI, 1—32)}$$

Înlocuind acest rezultat în (XI, 1—30) rezultă:

$$\gamma = \frac{9\,R\,T_c}{128\,P_c}\,P\left(1 - 6\,\frac{T_c^2}{T^2}\right) \qquad \text{(XI, 1—33)}$$

Rearanjînd ecuația (XI, 1—32) sub forma:

$$\frac{B'P_c}{R\,T_c} = \frac{9}{128}\left(1 - 6\,\frac{T_c^2}{T^2}\right) \qquad \text{(XI, 1—34)}$$

---

[1] Vol. II, 1, p. 414, ecuația (XVIII, 1—2).
[2] Vol. II, 1, p. 438, ecuația (XIX, 1—19).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se vede că $\frac{B'P_c}{RT_c}$ prezintă aceeași dependență funcțională de $\frac{T_c}{T}$ pentru toate gazele singulare. Această concluzie este confirmată de datele din figura XI—2 care se referă la cîteva gaze. Ecuația lui Berthelot redă satisfăcător rezultatele experimentale[1].

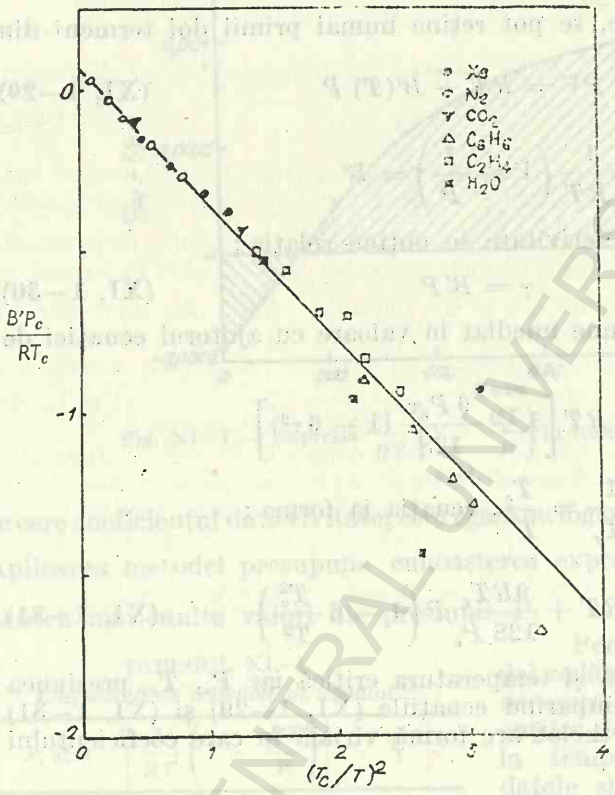


Fig. XI—2. — Raportul $\frac{B'P_c}{RT_c}$ în funcție de $\frac{T_c}{T}$.

2. AMESTECURI DE GAZE REALE

În prezentarea funcțiilor termodinamice ale amestecurilor de gaze reale vom urma metoda schițată, în același scop, pentru gazele singulare. Astfel, pentru energia internă $\boldsymbol{E}$ a unui amestec care conține n_1 moli din gazul $1 \ldots n_i$ moli din gazul $i \ldots$ se poate scrie:

$$\boldsymbol{E}^{id} = \boldsymbol{E} + \int_{V}^{V^{id}} \left(\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial \boldsymbol{V}}\right)_{T,n} \mathrm{d}\boldsymbol{V} \text{ sau: } \boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}^{id} - \int_{V}^{\infty} \left(\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial \boldsymbol{V}}\right)_{T,n} \mathrm{d}\boldsymbol{V} \quad \text{(XI, 2—1)}$$

[1] Pentru o îmbunătățire a ecuației (XI, 1—33): G. N. Lewis, M. Randall, op. cit., p. 608

unde E^{id} reprezintă energia aceluiași amestec, dar în stare ideală. Aceasta este dată de relația:

$$E^{id} = n_1 E_1^{id} + \ldots + n_i E_i^{id} + \ldots = \sum n_i E_i^{id}$$

în care $E_1^{id} \ldots E_i^{id} \ldots$ sînt energiile interne molare ale gazelor componente din amestec. Ținînd seamă de ecuația (VII, 2—2), care se aplică și amestecurilor se obține:

$$E = \sum n_i E_i^{id} + \int_V^\infty \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n} \right] dV \qquad \text{(XI, 2—2)}$$

Derivînd în raport cu n_i se obține energia internă molară parțială $\bar{E}_i$ a gazului component considerat:

$$\bar{E}_i = E_i^{id} + \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{T,n} \right] dV \qquad \text{(XI, 2—3)}$$

Urmînd aceeași cale se obține pentru entalpia amestecului:

$$H = \sum n_i H_i^{id} + \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \right] dP \qquad \text{(XI, 2—4)}$$

$H_1^{id} \ldots H_i^{id} \ldots$ fiind entalpiile molare ale componentelor amestecului gazos, în stare ideală. Entalpia molară parțială $\bar{H}_i$ a componentului i din amestec este:

$$\bar{H}_i = H_i^{id} + \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \right] dP \qquad \text{(XI, 2—5)}$$

Pentru a putea calcula mărimile E și $\bar{E}_i$ este necesară o ecuație de stare care să conțină sub formă explicită presiunea P în funcție de V, T și compoziția amestecului, iar pentru H și $\bar{H}_i$, o ecuație similară care să dea volumul V în funcție de P, T și compoziție. Aceste condiții sînt îndeplinite de următoarele ecuații de stare care reprezintă versiuni ale ecuației lui Beattie-Bridgeman[1]:

$$P = \frac{\sum n_i (RT)}{V} + \frac{(\sum n_i)^2 \beta_m}{V^2} + \frac{(\sum n_i)^3 \gamma_m}{V^3} + \frac{(\sum n_i)^4 \delta_m}{V^4}$$

$$V = \sum n_i \left[\frac{RT}{P} + \frac{\beta_m}{RT} + \frac{\gamma_m}{(RT)^2} P + \frac{\delta_m}{(RT)^3} P^2 \right]$$

Coeficienții β_m, γ_m, δ_m sînt însă funcții complicate de temperatură și compoziția amestecurilor, ceea ce complică operațiile matematice indicate

[1] Vol. II, 1, p. 450—451, ecuațiile (XIX, 3—28) și (XIX, 3—30).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în expresiile (XI, 2—2) — (XI, 2—5). De aceea sînt de preferat versiuni încă mai simple ale ecuației originare a lui Beattie-Bridgeman, cum sînt[1]:

$$V = \frac{\sum n_i RT}{P} + \sum (n_i B_i) - \frac{\sum n_i C_i}{T^2} - \frac{(\sum n_i \sqrt{A_i})^2}{\sum n_i RT}$$

$$V = \sum n_i \left(\frac{RT}{P} + \frac{\beta_m}{RT} \right)$$

Din prima ecuație rezultă:

$$\frac{\partial V}{\partial n_i} = \frac{RT}{P} + B_i - \frac{C_i}{T^2} - \frac{2(\sum n_i \sqrt{A_i})\sqrt{A_i}}{\sum n_i RT} + \frac{(\sum n_i \sqrt{A_i})^2}{(\sum n_i)^2 RT}$$

Derivata în raport cu temperatura fiind de asemenea ușor accesibilă, efectuarea integralei din (XI, 2—5) este mai puțin laborioasă. Coeficienții A, B, C au fost dați anterior[2].

Extinzînd metoda la entropia amestecului gazos, putem scrie succesiv:

$$S^{id} = S + \int_V^{V^{id}} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n} dV, \quad S = S^{id} - \int_V^{V^{id}} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n} dV \quad \text{(XI, 2—6)}$$

unde, pentru un amestec de gaze perfecte, entropia S^{id} este dată de expresia (X, 2—14):

$$S^{id} = \sum n_i S_i^{id} - R \sum n_i \ln x_i$$

S_i^{id} fiind o entropie molară:

$$S_i^{id} = C_V^{id} \ln T + R \ln V^{id} + S_{0V_i}^{id}$$

în care $\ln V^{id}$ rezultă din identitatea:

$$\ln V^{id} = \int_V^{V^{id}} \frac{dV}{V} + \ln V$$

Deci:

$$S_i^{id} = C_{V_i}^{id} \ln T + R \ln V + \int_V^{V^{id}} \frac{R}{V} dV + S_{0V_i}^{id}$$

În consecință, entropia S^{id} devine:

$$S^{id} = \sum n_i C_{V_i}^{id} \ln T + R \sum n_i \ln V + \int_V^{V^{id}} \frac{R \sum n_i}{V} dV + \sum n_i S_{0V_i}^{id} -$$

$$- R \sum n_i \ln x_i$$

---

[1] A. Eucken, M. Jakob, „Der Chemie-Ingineur", III, Leipzig, 1937, p. 16.
[2] Vol. II, 1, p. 444, tabloul XIX—2.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd acest rezultat în (XI, 2—6) se obține expresia entropiei amestecului de gaze reale S:

$$S = \sum n_i C_{V_i}^{id} \ln T + \int_V^\infty \left[\frac{R \sum n_i}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n} \right] dV +$$

$$RT \sum n_i \ln \frac{V}{x_i} + \sum n_i S_{0V_i}^{id} \qquad \text{(XI, 2—7)}$$

Pentru a obține entropia amestecului cînd se aleg ca variabile independente temperatura și presiunea, se obține succesiv:

$$S^{id} = S + \int_P^{P^{id}} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,n} dV, \quad S = S^{id} - \int_{P^{id}}^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} dP \qquad \text{(XI, 2—8)}$$

$$S^{id} = \sum n_i S_i^{id} - R \sum n_i \ln x_i \qquad \text{(X, 2—14)}$$

$$S_i^{id} = C_P^{id} \ln T - R \ln P^{id} + S_{0P_i}^{id} \qquad \text{(VI, 1—20)}$$

$- R \ln P^{id}$ poate fi înlocuit, grație identității:

$$- R \ln P^{id} = \int_{P^{id}}^P \frac{R}{P} dP - R \ln P$$

Rezultă astfel:

$$S_i^{id} = C_{P_i}^{id} \ln T - R \ln P + \int_{P^{id}}^P \frac{R}{P} dP + S_{0P_i}^{id}$$

Deci:

$$S^{id} = \sum n_i C_{P_i}^{id} \ln T - R \sum n_i \ln x_i P + \int_{P^{id}}^P \frac{R \sum n_i}{P} dP + \sum n_i S_{0P_i}^{id}$$

Introducînd acest rezultat în (XI, 2—8) se obține expresia căutată:

$$S = \sum n_i C_{P_i}^{id} \ln T - R \sum n_i \ln x_i P + \int_0^P \left[\frac{R \sum n_i}{P} - \right.$$

$$\left. - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \right] dP + \sum n_i S_{0P_i}^{id} \qquad \text{(XI, 2—9)}$$

în care P este presiunea amestecului gazos, iar produsul $x_i P$ reprezintă presiunea parțială a componentului i din amestec.

Dintre potențialele termodinamice vom considera mai de aproape numai entalpia liberă $G(T, P, n)$ a amestecului de gaze reale care se obține introducînd în ecuația (VIII, 1—11) expresiile (XI, 2—4) și (XI, 2—9) pentru entalpia H și entropia S. Energia liberă $F(T, V, n)$ se obține prin aceeași metodă din expresiile (VIII, 1—3), (XI, 2—2) și (XI, 2—4). Pentru

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

entalpia liberă se obține :

$$G(T, P, n) = \sum n_i H_i^{id} - T(\sum n_i C_{P_i}^{id} \ln T + \sum n_i S_{0P_i}^{id}) + RT \sum n_i \ln x_i P + \int_0^P \left(V - \frac{\sum n_i RT}{P} \right) dP = G^{id}(T, n) + RT \sum n_i \ln x_i P + \int_0^P \left(V - \frac{\sum n_i RT}{P} \right) dP \qquad (XI, 2-10)$$

Entalpia liberă $G(T, P, n)$ se poate obține, de asemenea, scriind variația sa :

$$G^{id} = G + \int_P^{P^{id}} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP$$

pentru expansiunea gazului de la P la P^{id}.

Potențialului chimic μ_i al gazului i îi revine expresia :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P} = \overset{*}{\mu}_i + RT \ln x_i P + \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP \qquad (XI, 2-11)$$

unde $x_i P$ reprezintă presiunea parțială P_i a gazului component i. Mărimea $\overset{*}{\mu}_i = \left(\frac{\partial \overset{*}{G}}{\partial n_i} \right)_T$ are aceeași valoare ca în amestecul de gaze ideale, a cărui entalpie liberă este dată de expresia (X, 1—21). Diferența $\mu_i - \overset{*}{\mu}_i$ din (XI, 2—11) definește *activitatea* a_i a gazului component i din amestec :

$$\mu_i - \overset{*}{\mu}_i = RT \ln a_i = RT \ln x_i P + \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P} - \frac{RT}{P} \right] dP \qquad (XI, 2-12)$$

Într-un amestec de gaze perfecte, paranteza de sub integrală este egală cu zero și activitatea componentului i se reduce la presiunea sa parțială $P_i = x_i P$, unde P este presiunea amestecului gazos.

Coeficientul de activitate γ_i al aceluiași component este dat de relația :

$$RT \ln \gamma_i = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P} - \frac{RT}{P} \right] dP \qquad (XI, 2-13)$$

Din compararea expresiilor (XI, 2—12) și (XI, 2—13) rezultă :

$$a_i = \gamma_i x_i P = \gamma_i P_i \qquad (XI, 2-14)$$

Pentru amestecurile de gaze perfecte în care activitatea a_i se reduce la presiunea parțială P_i a componentului considerat, coeficientul de activitate γ_i ia valoarea unitate.

Pentru evaluarea activității a_i și a coeficientului de activitate γ_i, cu ajutorul ecuațiilor (XI, 2—10) — (XI, 2—13), este necesară o ecuație de stare în care volumul V să fie explicit redat în funcție de presiunea P, temperatura T și compoziție. Versiunea ecuației lui Beattie-Bridgeman, menționată mai înainte, îndeplinește satisfăcător această cerință.

BCU CLUJ / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Capitolul XII

SOLIDE

În multe din capitolele anterioare au fost prezentate numeroase date despre starea solidă [1], printre care și unele funcții termodinamice. Aici vor fi aduse, deci, numai unele completări, privind îndeosebi cristalele izotrope.

1. SOLIDE SINGULARE

Sub acțiunea unei presiuni sau tracțiuni exterioare, gazele și lichidele suferă numai variații de volum, caracterizate prin deformări uniforme. La corpurile solide se pot produce însă și deformări neuniforme. Ca exemplu de deformare neuniformă a unui corp izotrop, putem considera *dilatarea liniară* a unui baston sau sîrme metalice sub acțiunea unei tracțiuni unidimensionale sau a ridicării temperaturii. La corpurile solide vom avea deci de deosebit, pe lîngă dilatarea termică de volum, *dilatarea termică liniară*. Mărimea α_l, definită prin relația:

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \cdot \frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}T} \qquad \text{(XII, 1—1)}$$

în care l este lungimea pe direcția liniară considerată, reprezintă *coeficientul de dilatare liniară*. Dacă variația de lungime se raportează la lungimea l_0 care corespunde temperaturii de 0°C, coeficientul α_t devine:

$$\alpha_t = \frac{1}{l_0} \frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}T} \qquad \text{(XII, 1—2)}$$

Uneori se măsoară alungirea $l_{t_2} - l_{t_1}$ produsă în intervalul de temperatură $t_2 - t_1$. Se definește atunci un coeficient *mediu* de dilatare liniară:

$$\bar{\alpha}_{t_2/t_1} = \frac{1}{l_0} \frac{l_{T_2} - l_{T_1}}{(T_2 - T_1)} \qquad \text{(XII, 1—3)}$$

În tabloul XII—1 sînt dați coeficienții medii de dilatare ai cîtorva elemente în stare izotropă sau cvasiizotropă, în care alungirea $l_{t_2} - l_{t_1}$ este raportată la l_0.

---

[1] Vol. I, 2, p. 22—123; Vol. II, 1, p. 171—713.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XII—1

Coeficienții medii $\bar{\alpha} = \frac{1}{l_0} \frac{l_{T_2} - l_{T_1}}{(T_2 - T_1)}$ *ai cîtorva elemente izotrope* [1]

Elementul	T_1, °C	T_2, °C	$\bar{\alpha} \cdot 10^5$, grd^{-1}	Elementul	T_1, °C	T_2, °C	$\bar{\alpha} \cdot 10^5$, grd^{-1}
Aluminiu	0	100	2,38	Potasiu	0	50	8,9
Fier moale	0	100	1,1	Platină	16	250	0,922
Aur	17	100	1,43	Sulf crist.	0	20	7,07
Cupru	−100	0	1,54	Siliciu	−3	18	1,249

Lungimea l_t a unei sîrme sau baston dintr-un corp izotrop, este dată de ecuația empirică :

$$l_t = l_0(1 + at + bt^2 + ct^3) \qquad \text{(XII, 1—4)}$$

În tabloul XII—2 sînt dați coeficienții a, b, c pentru cîteva elemente precum și coeficientul de dilatare α_t, definit prin (XII, 1—2) și calculat cu ajutorul ecuației (XII, 1—4).

TABLOUL XII—2

Coeficienții a, b, c *și coeficienții de dilatare* $\alpha_t = \frac{1}{l_0} \frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}T}$ *la* 20°C *pentru cîteva substanțe* [2]

Substanța	Intervalul de temperatură, °C	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^9$	$c \cdot 10^{11}$	$\alpha_t \cdot 10^5$, grd^{-1}
Aluminiu	−78° pînă la 500°	2,29	9	0	2,32
Fier	0° " " 500°	1,17	5,25	—	1,19
Aur	0° " " 520°	1,42	2,16	—	1,43
Cupru	0° " " 625°	1,61	4,03	—	1,62
Platină	0° " " 1000°	0,887	1,32	—	0,892
Argint	0° " " 857°	1,83	4,79	—	1,85
Cuarț amorf	0° " " 80°	0,0388	1,68	0,504	0,043
Sticlă Jena pt. termometre	20° " " 180°	0,778	2,96	—	0,79

Pentru metale, produsul $\alpha_t T_m$ dintre coeficientul linear de dilatare și temperatura absolută de topire păstrează, la temperatură dată, o valoare constantă. Așa cum reiese din tabloul XII-3, această relație este urmată, cu aproximație acceptabilă, de metalele veritabile care formează rețele cubice cu corp centrat (c.c.c.) sau cu fețe centrate (c.f.c.) și hexagonal compacte (h.c.p.). Pentru acestea produsului $\alpha_t T_m$ îi revine o valoare medie egală cu 0,217. Excepție face numai cromul. Celelalte elemente, formate din rețele complexe, prezintă valori prea mici pentru produsul $\alpha_t T_m$.

---

[1] K. Jellinek, op. cit., II, p. 144—145.
[2] K. Jellinek, op. cit., II, p. 146.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Coeficientul de dilatare volumetrică sau *cubică* α_p, definit prin cunoscuta relație :

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}$$

TABLOUL XII—3

Produsul $\alpha_t T_m$, pentru cîteva metale la circa 20°C [1]

Metalul	T_m, °K	Forma cristalină	$\alpha_t \cdot 10^5$	$\alpha_t\ T_m$
Na	371	c.c.c.	7,5	0,0279
K	337	c.c.c.	8,3	280
Cu	1 256	c.f.c.	1,68	228
Ag	1 234	c.f.c.	1,85	228
Au	1 335	c.f.c.	1,40	191
Mg	922	h.c.p.	2,54	234
Zn	693	h.c.p.	2,63	182
Cd	597	h.c.p.	2,88	176
Al	932	c.f.c	2,55	238
Sb	909	complexă	1,20	108
Bi	544	,,	1,33	0,72
Sn	505	,,	2,69	0,0136
Pb	600	c.f.c.	2,91	175
Fe	1 803	c.c.c.	1,21	218
Ni	1 725	c.f.c.	1,28	221
Co	1 763	c.f.c.	1,23	218
Cr	1 793	h.c.p.	0,68	122
W	3 653	complexă	0,43	157
Pd	1 830	c.f.c.	1,18	216
Pt	2 044	c.f.c.	0,899	185

stă în strînsă legătură cu coeficientul linear de dilatare α_t definit prin relația (XII, 1—1). În adevăr, volumul cubului, V, este egal cu puterea a treia a laturii sale l :

$$V = l^3$$

Formînd expresia coeficientului de dilatare cubică, se obține :

$$\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = \frac{3l^2}{l^3}\frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}T} = 3\frac{1}{l}\frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}T} = 3\alpha_t \qquad \text{(XII, 1—5)}$$

Coeficientul de dilatare cubică este deci de trei ori mai mare decît coeficientul de dilatare lineară corespunzător.

Pentru exemplificare, redăm în tabloul XII—4 coeficienții de dilatare cubică ai cîtorva halogenuri alcaline pentru două intervale de tem-

[1] Pentru valorile coeficientului de dilatare lineară : J. R. Partington : „An Advanced Treatise on Physical Chemistry", III, London, New York, Toronto, 1952, p. 258.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

peratură. Ca și coeficienții de dilatare liniară, coeficienții de dilatare cubică depind sensibil de temperatură.

Și pentru aceste halogenuri $\alpha_t T_m$ pare a păstra o valoare aproape constantă, cuprinsă între 0,100 și 0,126 pentru intervalul de temperatură dintre −79 și 0°C. Pentru unul și același cation, produsul $\alpha_t T_m$ acuză o ușoară creștere cu ponderea atomică a anionului.

TABLOUL XII—4

Coeficienții de dilatare cubică ai cîtorva halogenuri alcaline [1]

Halogenuri	$\alpha_c \cdot 10^4$ între −79 și 0°C	$\alpha_c \cdot 10^4$, între −184 și −79°C
LiF	0,92	0,81
LiCl	1,22	1,00
LiBr	1,10	1,18
LiI	1,67	1,41
NaF	0,98	0,68
NaCl	1,10	0,93
NaBr	1,19	1,07
NaI	1,35	1,23
KF	1,00	0,79
KCl	1,01	0,89
KBr	1,10	1,01
KI	1,25	1,16
RbCl	0,985	0,915
RbBr	1,01	0,97
RbI	1,19	1,10

Trecînd la compresibilitatea solidelor, se definește drept coeficient de compresibilitate cubică mărimea β:

$$\beta = -\frac{1}{V}\frac{dV}{dP} \qquad (XII, 1-6)$$

unde diferitele mărimi au semnificările cunoscute. Dacă solidul este izotrop, reprezentat printr-un cub de latură l, ecuația precedentă poate fi scrisă sub forma:

$$\beta = -\frac{1}{l^3}\frac{3l^2\,dl}{dP} = -3\frac{1}{l}\frac{dl}{dP} \qquad (XII, 1-7)$$

Ultimul termen poate fi numit *compresibilitatea lineară a solidului*. Coeficientul de compresibilitate cubică β, este astfel de trei ori mai mare decît coeficientul de compresibilitate lineară. Acesta fiind mai ușor accesibil măsurătorilor poate servi la determinarea coeficientului de compresibilitate cubică al solidelor izotrope, care satisfac relația (XII, 1—7).

În tabloul XII—5 sînt date valorile coeficienților de compresibilitate lineară ai unor elemente. De remarcat valorile mari ale coeficienților de compresibilitate ai metalelor alcaline. Temperatura are influență redusă asupra coeficienților de compresibilitate.

[1] A. Henglein, *Z. phys. Chem.*, **115**, 91 (1925); **117**, 285 (1925).

La cristalele anizotrope, coeficienții de dilatare lineară ca și cei de compresibilitate lineară variază cu direcția. După comportarea lor la

TABLOUL XII–5

Coeficienții de compresibilitate lineară ai metalelor. $T = 20°C$

Elementul	$\beta \cdot 10^6$, $cm^2 \cdot kgf^{-1}$ între 100 și 500 $kgf \cdot cm^{-2}$	Elementul	$\beta \cdot 10^6$ $cm^2\,kgf^{-1}$ între 100 și 500 $kgf \cdot cm^{-2}$
Li	8,8	Al	1,46
Na	15,3	Tl	2,7
K	31,1	As	4,4
Rb	39,4	Sb	2,35
Cs	60,0	Bi	2,9
Cu	0,72	P alb	20,1
Ag	1,00	P roșu	9,0
Au	0,65	Diamant	0,68
Cd	5,6	Grafit	3,1
Mg	3,0	Siliciu	0,35
Zn	1,66	Sn	1,85
Cd	2,10	Pb	2,4
S	12,4	I	12,9
Se	11,8	Mn	0,85
Cr	0,88	Fe	0,58
Mo	0,44	Ni	0,45
Pd	0,56	Pt	0,40

compresiune și dilatare, cristalele se împart în cinci grupe : cristale cubice, hexagonale (trigonale) și tetragonale, rombice, monocline și tricline. Dacă din centrul cristalului se duc în toate direcțiile segmente de drepte proporționale cu coeficienții de dilatare sau compresibilitate lineară și se unesc extremitățile lor, se obțin suprafețe închise diferite. Pentru cristalele cubice suprafața obținută este o sferă ; la cristalele uniaxe (hexagonale și tetragonale) suprafața este un elipsoid de rotație, iar la cristalele din ultimele trei grupe, suprafețele sînt elipsoizi cu trei axe de mărimi distincte.

Coeficienții de dilatare și de compresiune s-ar putea evalua prin calcul dintr-o ecuație de stare, care exprimă interdependența dintre volum, presiune și temperatură. O ecuație de stare pentru solide a fost dedusă de Mie și Grüneisen[1] din teoria cinetică a stării solide. Ecuația poate fi scrisă sub forma :

$$PV + \frac{nA}{V^n} - \frac{mB}{V^m} = \gamma \int_0^T C_V \, dT \qquad (XII,1-8)$$

în care A, B sînt constante, n este un exponent de atracție dintre particulele rețelei iar m, exponentul de repulsie dintre acestea ; γ este un coeficient aproximativ constant :

$$\gamma = \frac{3m + 2}{6} \qquad (XII,1-9)$$

[1] G. Mie, *Ann. Phys.* (*4*), **11**, 637 (1903) ; E. Grüneisen, *Ann. Phys.* (*4*), **39**, 257 (1912) ; K. Jellinek, op. cit., II, p. 421 ; J. R. Partington, op. cit., III, p. 345.

BCU IAȘI UNIVERSITY LIBRARY

Scriind ecuaţia lui Mie-Grüneisen sub forma:

$$P + \frac{nA}{V^{n+1}} - \frac{mB}{V^{m+1}} = \frac{3m+2}{6V}\int_0^T C_V \, dT \qquad \text{(XII, 1—10)}$$

pot fi distinse, în stare solidă, ca şi în starea fluidă densă, patru presiuni. Prima, P este presiunea *exterioară*; presiunea de *atracţie*, $\frac{nA}{V^{n+1}}$, acţionează în acelaşi sens şi direcţie cu P; presiunea de *repulsie*, $\frac{mB}{V^{m+1}}$, acţionează în sens contrar; presiunea *termică*, $\frac{3m+2}{6V}\int_0^T C_V \, dT$, este datorată mişcărilor de vibraţie ale particulelor din reţea.

O cale simplă pentru verificarea valabilităţii ecuaţiei constă în a menţine volumul constant. În acest caz se obţine expresia:

$$V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma C_V$$

Cum din expresia (VII, 1—13) rezultă:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

ecuaţia precedentă devine:

$$-\frac{V}{C_V}\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \gamma \qquad \text{(XII, 1—11)}$$

Prin această expresie se stabileşte o legătură între coeficienţii de dilatare, de compresibilitate, căldură atomică, volumul atomic al elementelor, din care se poate deduce γ. În comparaţie cu valoarea sa din (XII, 1—9) se obţin date de 5 pînă la 16 ori mai mici. Rezultate bune se obţin însă din ecuaţia de stare la temperatură constantă. În aceste condiţii se obţine expresia:

$$\left(\frac{\partial \ln \beta_T}{\partial T}\right)_V = (m+n+2)\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = (m+n+2)\,\alpha_P \qquad \text{(XII, 1—12)}$$

de unde rezultă că β_T, coeficientul de compresibilitate izotermă este determinat în esenţă de coeficientul de dilatare α_P. Grüneisen[1] a dedus variaţia

[1] E. Grüneisen, *Verh. d. D. Phys. Ges.*, **19**, 501 (1911).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

coeficientului de compresibilitate β cu temperatura pentru Cu, Pt și Fe. Concordanța dintre rezultatele calculului și datele experimentale, așa cum reiese din tabloul XII—6, este excelentă.

TABLOUL XII—6

Variația compresibilității cu temperatura

$\beta \cdot 10^{12}$, cm^2 · dine^{-1}		−273°C	−190°C	+17°C	+131°C	+165°C
Cu	exper.	—	0,718	0,773	0,815	0,828
	calc.	0,710	0,717	0,776	0,815	0,825
Pt	exper.	—	0,374	0,392	0,401	0,404
	calc.	0,371	0,374	0,391	0,401	0,404
Fe	exper.	—	0,606	0,633	0,664	0,675
	calc.	0,600	0,603	0,638	0,663	0,670

Pentru $m + n + 2$ s-a luat 8,9 pentru Cu, 8,6 pentru Pt și 9,5 pentru Fe.

Rezultate tot așa de bune a obținut Grüneisen considerînd ecuația de stare la presiune constantă. A dedus astfel pentru coeficientul mediu de dilatare expresia :

$$\widetilde{\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}} = \frac{1}{T_2 - T_1}\left[\frac{E_{T_2}}{Q_0\left[1 - \frac{m+n+1}{2}\frac{E_{T_2}}{Q_0}\right]} - \frac{E_{T_2}}{Q_0\left[1 - \frac{m+n+1}{2}\frac{E_{T_1}}{Q_0}\right]}\right] \qquad \text{(XII, 1—13)}$$

în care E reprezintă energia de vibrație a corpului, iar Q_0 are dimensiunile unei cantități de căldură :

$$Q_0 = \left(\frac{C_V}{\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}}\right)_0 \qquad \text{(XII, 1—14)}$$

Pentru a da o idee despre exactitatea ecuației (XII, 1 —13) redăm în tabloul XII—7, valorile calculate și experimentale atît ale coeficientului de dilatare lineară α_l cît și ale celui mediu $\widetilde{\alpha}_l$ pentru Pt. Mărimile C_V și E au fost luate din teoria capacităților calorifice ale solidelor după Debye [1]. Rezultate tot atît de bune s-au obținut și pentru coeficienții de dilatare

[1] Vol. II, 1, p. 534—548.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

lineară ai metalelor Ir, Cu, Au. Mărimile, θ_D, Q_0 și $\frac{m+n+1}{2}$ diferă de la metal la metal : sînt parametri ajustabili.

Ajustînd convenabil parametrii Q_0 și $\frac{m+n+1}{2}$, teoria a putut fi extinsă la cristale cubice, cum sînt Ca, F_2 și FeS_2 [1].

TABLOUL XII–7

Coeficientul de dilatare liniară al platinei. $\theta_D = 230$ K, $Q_0 = 231$ kcal,

$$\frac{m+n+1}{2} = 4,8$$

T, K	$\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\cdot 10^6$ grd.$^{-1}$		Δt grd	$\widetilde{\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}}\cdot 10^6$ grd.$^{-1}$	
	calc.	exper.		calc.	exper.
96,2	6,62	6,66	289/329	8,85	8,95
139,2	7,64	7,56	329/373	9,02	9,11
190,9	8,24	8,16	289/523	9,18	9,23
217,2	8,42	8,28	523/773	9,87	9,84
225,9	8,48	8,42	1 023/1 273	11,38	11,1–11,4
347,1	8,60	8,57			
267,2	8,70	8,74			
283,6	8,76	8,85			

În afară de ecuația lui Mie-Grüneisen, care are o fundamentare teoretică cinetică, au fost propuse mai multe ecuații de stare empirice, dintre care menționăm ecuația lui Richards [2] și ecuația lui van Laar [3].

În ecuația lui Richards :

$$P + P_a = \frac{K}{V-b} + \frac{CT}{V-b} \qquad \text{(XII, 1–15)}$$

P, V, T sînt variabilele de stare, P_a, b, K și C sînt constante independente de T, P, V. Ecuația conține 4 presiuni dintre care P reprezintă presiunea exterioară, P_a, presiunea de atracție, $\frac{K}{V-b}$ presiunea de repulsie dintre particulele solidului, iar $\frac{CT}{V-b}$, presiunea termică. Pe cînd presiunea P_a este independentă de temperatură și volum, $\frac{K}{V-b}$ este o funcție numai de volum, iar $\frac{CT}{V-b}$ depinde atît de temperatură cît și de volum.

---

1) E. Grüneisen, „Zustand des festen Körpers in Geiger-Scheel, Handbuch der Physik", Bd. X ; M. Born : „Atomtheorie des festen Zustandes", Leipzig, 1923.

2) Th. W. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1419 (1924) ; **47**, 731 (1925) ; **48**, 3063 (1926).

3) J. J. van Laar, *Proc. Amsterdam*, **27**, 897 (1924) ; **9**, 35, 497, 683 (1926).

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

Richards a dovedit valabilitatea ecuației pentru metalele dense Au, Ag, Cu. Redăm în tabloul XII—8 datele privind aurul.

TABLOUL XII—8

Verificarea ecuației lui Richards la aur

P, 10^6 dine·cm^{-2}	V, la 20°C		V, la 73°C	
	exper.	calc.	exper.	calc.
0	1,00000	(1,00000)	1,00237	(1,00237)
2,000	0,99883	0,99885	1,00120	1,00120
4,000	0,99770	0,99770	1,00006	1,00005
6,000	0,99658	0,99659	0,99895	0,99893
8,000	0,99550	0,99550	0,99787	0,99784
10,000	0,99445	0,99444	0,99582	0,99678
12,000	0,95343	0,99343	0,99590	0,99573

Volumul solidului la 20°C și $P = 0$, a fost luat ca unitate. Din ecuația aplicată :

$$(P + 160\,000)(V - 0{,}90726) = 12\,813 + 6{,}91\,T$$

reies și valorile constantelor P_a, b, K și C. Concordanța dintre valorile experimentale și aplicate este excelentă.

Ecuația lui van Laar nu se deosebește mult de ecuația lui Richards :

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{K}{V - b} + \frac{RT}{V - b} \qquad \text{(XII, 1—16)}$$

$\frac{a}{V^2}$ are aceeași semnificare ca în ecuația lui van der Waals. Presiunea de repulsie este $\frac{K}{V - b}$, unde K este o constantă. Mărimile a, b pot fi privite ca practic independente de temperatură : constanta a nu depinde nici de volum. La temperatura de 20°C, van Laar deduce pentru cupru, o presiune internă $\frac{a}{V^2}$ de $0{,}64 \cdot 10^{12}$dine·cm^{-2}, adică sute de mii de atmosfere.

Capacitățile calorifice ale solidelor și fundamentarea teoretică a variației acestora cu temperatura au fost expuse anterior [1]. Pentru completare vom considera aici o metodă empirică de reprezentare a capacității calorifice C_V în funcție de temperatură, datorată lui Lewis și Gibson[2].

Din teoriile capacităților calorifice ale solidelor după Einstein și Debye, reiese că mersul căldurilor atomice cu temperatura poate fi reprezentat adecvat dacă se ia ca variabilă independentă raportul dintre temperatura absolută T și o temperatură θ, caracteristică pentru fiecare sub-

[1] Vol. II, 1, p. 532.
[2] G. N. Lewis, G. E. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 2554 (1917).

stanță, și nu temperatura absolută T. Lewis și Gibson au arătat că, în general, căldura atomică a substanțelor, C_V, poate fi reprezentată printr-o funcție de forma :

$$C_V = \varphi\left(\frac{T}{\theta}\right)^n \qquad \text{(XII, 1— 17)}$$

în care temperatura caracteristică θ nu are nici o legătură cu temperatura Debye θ_D, sau temperatura Einstein θ_E. La această temperatură C_V are valoarea clasică $3\,\frac{R}{2}$ cal.

După valoarea exponentului n, substanțele se împart în două clase. Pentru substanțele din clasa I, $n = 1$; pentru cele din clasa a II-a, $n < 1$. Pentru substanțele din clasa I, căldura atomică C_V este dată de relația :

$$C_V = \varphi\left(\frac{T}{\theta}\right). \qquad \text{(XII, 1—18)}$$

Purtînd $\log\left(\frac{T}{\theta}\right)$ în abscise și C_V în ordonate, se obține o curbă unică pentru toate substanțele clasei : Al, Cu, Pb, C (diamant), Ag, Hg, Tl, Zn, NaCl, KI etc. : vezi de exemplu fig. XII—1. Pentru un membru al clasei este suficient să se cunoască C_V la o temperatură T. Din figura XII—1, se determină

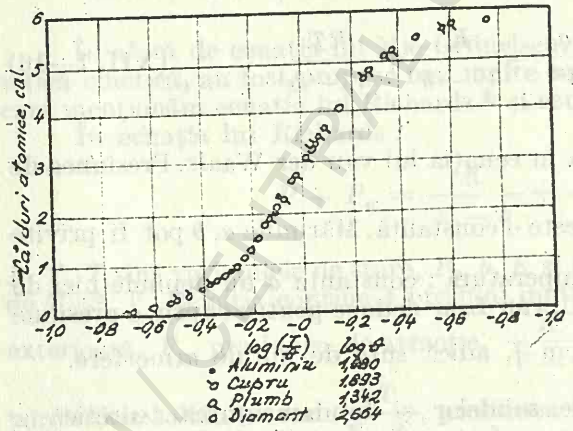


Fig. XII — 1. — Căldura atomică C_V în funcție de $\log\frac{T}{\theta}$ pentru elemente din clasa I-a.

valoarea raportului $\frac{T}{\theta}$, de unde se deduce θ și de aci, căldura atomică C_V pentru oricare altă temperatură T.

Pentru elementele din clasa a II-a, în abscise se poartă $n\log\left(\frac{T}{\theta}\right)$: fig. XII—2. Temperatura caracteristică θ este și aici egală cu temperatura T, pentru care C_V ia valoarea $3\,\frac{R}{2}$ cal. Cunoscînd căldurile atomice C_V, și

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

C_{V_2} pentru două temperaturi T_1 și T_2 se poate obține atît temperatura caracteristică θ cît și exponentul n. În adevăr, punînd :

$$n \log\left(\frac{T_1}{\theta}\right) = A, \quad n \log\left(\frac{T_2}{\theta}\right) = B$$

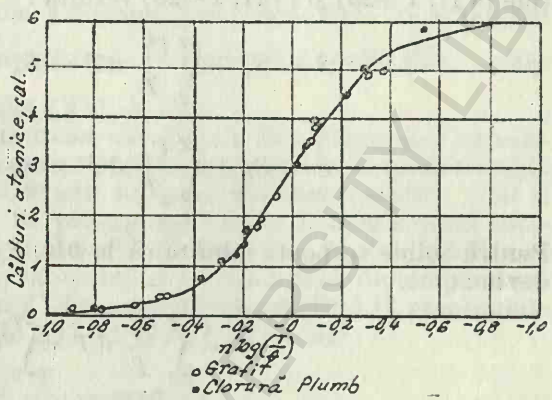


Fig. XII — 2. — Căldura atomică în funcție de $n \log \frac{T}{\theta}$ pentru elemente din clasa a II-a.

rezultă pentru n :

$$n = \frac{A - B}{\log T_1 - \log T_2}$$

Totodată, pentru $T_2 = \theta$, $C_V = \frac{3R}{2}$ și $B = n \log \frac{T_2}{\theta} = 0$. Deci :

$$n = \frac{A}{\log T_1 - \log \theta}; \quad \log \theta = \log T_1 - \frac{A}{n} \qquad \text{(XII, 1—19)}$$

Din două măsurători de călduri atomice, pentru două temperaturi se pot deduce θ și n și prin aceasta C_V pentru oricare altă temperatură.

În tabloul XII—9 sînt date valorile parametrilor n și θ deduse de Lewis și Gibson pentru cîteva substanțe.

TABLOUL XII—9

Parametrii n și θ

Substanța	n	log θ	Substanța	n	log θ
Al	1	1,960	$PbCl_2$	0,796	1,660
Cu	1	1,893	PbI_2	0,796	1,447
Pb	1	1,342	HgCl	0,665	1,634
C(diamant)	1	2,664	AgCl	0,869	1,603
Ag	1	1,79	AgI	0,769	1,48
Zn	1	1,76	TlCl	0,90	1,52
C(grafit)	0,789	2,594	H_2SO_4	0,39	2,07
S(romb.)	0,653	1,961	H_2O	0,43	2,51
Si(metalic)	0,79	2,19	C_6H_6	0,31	2,83
I_2	0,763	1,353			

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Entropia solidelor poate fi evaluată atît experimental termodinamic, cît și statistic. Pentru determinarea termodinamică se pot utiliza ecuațiile (VII, 1—20) și (VII, 1—21) sau (VII, 1—24) și (VII, 1—25). Este de preferat însă să se calculeze entropia ca funcție numai de temperatură, menținînd astfel constant fie volumul V, fie presiunea P. În acest caz, din ecuațiile (VII, 1—24) și (VII, 1—25) rezultă :

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_V}{T} \mathrm{d}T = S_0 + \int_0^T C_V \mathrm{d} \ln T$$

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_P}{T} \mathrm{d}T = S_0 + \int_0^T C_P \mathrm{d} \ln T$$

Pentru solide se poate admite că la 0K, $S_0 = 0$, iar ecuațiile precedente devin :

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} \mathrm{d}T = \int_0^T C_V \mathrm{d} \ln T \qquad \text{(XII, 1—20)}$$

$$S = \int_0^T \frac{C_P}{T} \mathrm{d}T = \int_0^T C_P \mathrm{d} \ln T \qquad \text{(XII, 1—21)}$$

În cele ce urmează vom avea în vedere numai această din urmă ecuație. Pentru a deduce valoarea entropiei, urmează să se cunoască expresia capacității calorifice C_P în funcție de temperatură.

Aplicînd metoda de reprezentare a lui Lewis și Gibson, descrisă mai înainte, se poate evalua entropia unui solid din clasa I dacă se cunoaște capacitatea calorifică C_P pentru o singură temperatură. Mai întîi :

$$S = \int_0^T C_P \mathrm{d} \ln T = \int_0^T (C_P - C_V + C_V) \mathrm{d} \ln T = \int_0^T C_V \mathrm{d} \ln T + \qquad \text{(XII, 1—22)}$$

$$+ \int_0^T (C_P - C_V) \mathrm{d} \ln T$$

Termenul principal din expresia entropiei :

$$\int_0^T C_V \mathrm{d} \ln T = 2{,}303 \int_0^T C_V \mathrm{d} \log T \qquad \text{(XII, 1—23)}$$

pentru o temperatură T, poate fi calculat prin următorul procedeu. Dacă se cunoaște temperatura caracteristică θ_L după Lewis, se poate determina, din figura XII—1, capacitatea calorifică C_V pentru temperatura dorită T. Reprezentînd capacitatea calorifică C_V odată în funcție de $\log T$ și apoi în funcție de $\log \frac{T}{\theta_L}$ adică de $\log T - \log \theta_L$, ar rezulta în ambele cazuri

aceleași curbe, cu deosebirea că în al doilea caz curba capacităților calorifice C_V este deplasată orizontal, spre $T = 0$, cu segmentul $\log \theta_L$. Ariile cuprinse între curbe, axa absciselor și ordonatele limită care corespund la $\log T$, respectiv $\log \frac{T}{\theta_L}$, sînt însă egale deoarece la temperaturi mici, diferențele dintre arii sînt neglijabile. Utilizînd deci figura XII—1, se pot determina, pentru toate valorile raportului $\frac{T}{\theta}$, capacitățile calorifice C_V, mijlocind astfel evaluarea integralei (XII, 1—23).

Evaluarea entropiei substanțelor din clasa a II-a presupune cunoașterea capacității calorifice C_V la două temperaturi pentru a putea determina cu ajutorul ecuațiilor (XII, 1—19) atît temperatura caracteristică θ cît și exponentul n din (XII, 1—17). Să presupunem acum că o substanță oarecare din clasa I, de temperatură caracteristică θ_1 are, la temperatura T, aceeași capacitate calorifică C_V ca o substanță din clasa a II-a, de temperatură caracteristică θ_2, la temperatura T'. La capacitatea calorifică C_V corespunde atunci aceeași abscisă în figurile XII—1 și XII—2 și deci :

$$\log \frac{T}{\theta_1} = n \log \frac{T'}{\theta_2}$$

sau :

$$\log T' = \frac{1}{n} \log T + \frac{1}{n} \log \frac{\theta_2^n}{\theta_1} \qquad \text{(XII, 1—24)}$$

Să reprezentăm acum, mai întîi capacitatea calorifică C_V a substanței din prima clasă, în funcție de $\log \frac{T}{\theta_1}$ și apoi C_V a substanței din clasa a doua, pînă la aceeași valoare a capacității calorifice C_V în funcție de $\log \frac{T}{\theta_2}$. Ariile de sub curbe pînă la ordonatele $\log \frac{T}{\theta_1}$, respectiv $n \log \frac{T'}{\theta_2}$, astfel obținute, sînt egale între ele. Aria din prima figură este însă :

$$2{,}303 \int_0^T C_V \, \mathrm{d} \log \frac{T}{\theta_1} = 2{,}303 \int_0^T C_V \, \mathrm{d} \log T = S_{T,V}$$

Pentru aria din a doua figură rezultă de asemenea :

$$2{,}303 \int_0^T C_V \, \mathrm{d} \log \left(\frac{T'}{\theta_2} \right)^n = 2{,}303 \; n \int_0^T C_V \, \mathrm{d} \log T' = n \, S'_{T'V'}$$

Introducînd în ultima ecuație expresia (XII, 1—24) pentru $\log T'$ se obține :

$$2{,}303 \, n \int_0^T C_V \, \mathrm{d} \log T' = 2{,}303 \int_0^T C_V \, \mathrm{d} \log T = S_{TV} = n S'_{T'V'} \qquad \text{(XII, 1—25)}$$

Entropia $S'_{T'V'}$ a unei substanțe din clasa a II-a, care corespunde la o variație de temperatură de la 0 la T', la volum constant V' este egală cu a

n-a parte din entropia unei substanţe din clasa I, corespunzătoare variaţiei de temperatură de la 0 la T, la care capacitatea calorifică C_V este egală cu a substanţei din clasa a II-a.

Spre exemplu, pentru grafit, la temperatura standard de 298°C, avem, potrivit datelor din tabloul XII—9 :

$$n \log \frac{298}{\theta_2} = 0{,}789 \log 298 - 0{,}789 \times 2{,}594 = -0{,}095$$

La această abscisă corespunde, pentru o substanţă din clasa I, o entropie de 1,00 cal·grd^{-1}·atom·g^{-1}; deci $S'_{298} = \frac{1}{0{,}789} = 1{,}27$.

Pentru a deduce valoarea întregii entropii, la valoarea termenului principal (XII, 1—23) trebuie adăugat termenul :

$$\int_0^T (C_P - C_V)\, \mathrm{d} \ln T$$

care, avînd o valoare mică, reprezintă o simplă corecţie. În acest scop diferenţa $C_P - C_V$ poate fi redată fie prin expresia (VII, 2—8), fie prin relaţia lui Lindemann şi Magnus [1] :

$$C_P - C_V = a T^{3/2} \qquad \text{(XII, 1—26)}$$

în care a este o constantă. În acest din urmă caz :

$$\int_0^T (C_P - C_V)\, \mathrm{d} \ln T = \frac{2}{3} a T^{3/2} = \frac{2}{3} (C_P - C_V) \qquad \text{(XII, 1—27)}$$

Diferenţa $C_P - C_V$ are în general valori mici. Astfel, la 298°C, ea este cuprinsă, pentru cele mai multe elemente, între 0,1 şi 0,5 cal · atom · g^{-1}.

Dacă se dispune de mai multe valori ale capacităţii calorifice C_P pentru un şir de valori ale temperaturii absolute T, integrala din (XII, 1—21) poate fi efectuată grafic. În acest scop, într-un sistem de două axe rectangulare, se poartă $\log T$ în abscise şi C_P în ordonate. Aria cuprinsă între curbă, axa absciselor şi ordonata limită care corespunde temperaturii T la care se cere valoarea entropiei S_T, corespunde acesteia din urmă. În figura XII—3

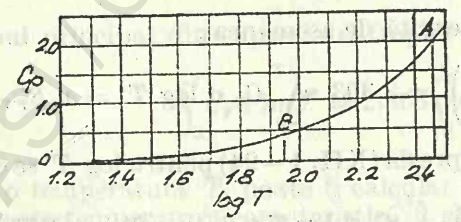


Fig. XII — 3. — Pentru evaluarea grafică a entropiei standard a grafitului.

este indicată operaţia de integrare pentru determinarea entropiei standard a grafitului ($T = 298$°C, $P = 1$). De observat că dincolo de $T = 1$, adică

[1] F. A. Lindemann, A. Magnus, *Z. Elektrochem.*, **16**, 269 (1910).

$\log T = 0$, contribuția la aria de sub curbă este cu totul neglijabilă. Variația de entropie a solidului între $T = 0$ și $T = 10$ este practic nulă. Din aria de sub curbă, rezultă pentru entropia standard a grafitului 1,3 — 1,4 $cal \cdot grd^{-1} \cdot atom \cdot g^{-1}$.

În tratarea statistică a funcțiilor termodinamice ale solidelor vom considera un cristal format din N particule. Funcția de partiție a cristalului poate fi scrisă sub forma :

$$Q = \sum e^{-\frac{E_j}{kT}} \qquad \text{(XII, 1—28)}$$

în care energia cristalului E_j constă din doi termeni :

$$E_j = E_P + \sum \varepsilon_i \qquad \text{(XII, 1—29)}$$

Primul termen E_P reprezintă energia potențială datorată interacțiilor de atracție și repulsie dintre particulele din cristal, în pozițiile lor de echilibru iar al doilea, energia de vibrație a particulelor, însumarea fiind extinsă la $3N$ moduri de vibrație pentru cele N particule. Energia ε_i este cuantificată [1] :

$$\varepsilon_i = \left(v_i + \frac{1}{2}\right) h\nu_i, \quad v_i = 0, \ 1, 2, \ldots \qquad \text{(XII, 1—30)}$$

ν_i este frecvența clasică a oscilatorului i, iar v_i numărul cuantic de vibrație corespunzător. Diferitele moduri de vibrație nu au, în general, aceeași frecvență ci există o funcție de distribuție pentru ν_i [2].

Din (XII, 1—18) și (XII, 1—19) rezultă :

$$Q = \sum e^{-\frac{E_P}{kT}} e^{-\frac{\Sigma\varepsilon_i}{kT}} \qquad \text{(XII, 1—31)}$$

Pentru a clarifica semnificarea însumărilor să considerăm mai întîi două moduri de vibrații normale de frecvențele ν_a și ν_b. Fie ε_{a0}, ε_{a1} ... și ε_{b0}, ε_{b1} ... valorile energiei pentru acești oscilatori. Pentru funcția de partiție se poate scrie acum :

$$Q = \sum e^{-\frac{E_P}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{ai}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{bi}}{kT}}$$

Pentru energiile specificate ale celor doi oscilatori, cristalul mai poate avea stări diferite datorate, spre exemplu, orientării particulelor în rețeaua

---

[1] Vol. I, 1, p. 295.

[2] Pentru funcția de distribuție a frecvențelor i K. Denbigh, „The Principles of Chemical Equilibrium", Cambridge, 1971, p. 405.

BCU IAȘI / CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

cristalină. Să însemnăm cu g această degenerare a cristalului. Dezvoltînd ultima expresie se poate scrie :

$$Q = g e^{-\frac{E_P}{kT}} [e^{-\frac{\varepsilon_{a0}}{kT}} (e^{-\frac{\varepsilon_{b0}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{b1}}{kT}} + \ldots) +$$

$$+ e^{-\frac{\varepsilon_{a1}}{kT}} (e^{-\frac{\varepsilon_{b0}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{b1}}{kT}} + \ldots) + \ldots] = g e^{-\frac{E_P}{kT}} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_{ai}}{kT}} \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_{bj}}{T}}$$

În cazul general a $3N$ oscilatori, (XII,1—31) devine :

$$Q = g e^{-\frac{E_P}{kT}} \sum e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} \sum e^{-\frac{\varepsilon_b}{kT}} \ldots \sum e^{-\frac{\varepsilon_{3N}}{kT}} \qquad (XII, 1—32)$$

fiecare sumă referinduse la unul din cei $3N$ oscilatori. Ecuaţia mai poate fi scrisă sub forma :

$$Q = g e^{-\frac{E_P}{kT}} \prod f_i \qquad (XII, 1—33)$$

unde expresia :

$$f_i = \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \qquad (XII, 1—34)$$

poate fi privită ca funcţie de partiţie a oscilatorului armonic. Înlocuind energia ε_i prin valoarea sa din (XII, 1—30), rezultă :

$$f_i = e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}} (1 + e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} + e^{-2\frac{h\nu_i}{kT}} + \ldots)$$

Expresia din paranteză fiind o progresie geometrică cu un număr nelimitat de termeni, f_i devine :

$$f_i = \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \qquad (XII, 1—35)$$

Introducînd acest rezultat în (XII, 1—33) şi logaritmînd se obţine :

$$\ln Q = \ln g - \frac{E_P + \sum \frac{h\nu_i}{2}}{kT} - \sum \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}) \qquad (XII, 1—36)$$

Cum $\sum \frac{h\nu_i}{2}$ reprezintă energia de zero a oscilatorilor, suma :

$$E_0 = E_P + \sum \frac{h\nu_i}{2}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este energia internă a cristalului la temperatura de zero absolut. Relaţia (XII, 1—36) poate fi scrisă deci sub forma :

$$\ln Q = \ln g - \frac{E_0}{kT} - \sum \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}) \qquad \text{(XII, 1—37)}$$

Cunoscînd funcţia de partiţie a solidului, se pot forma uşor funcţiile sale termodinamice :

$$F = -kT \ln Q = -kT \ln g + E_0 + kT \sum \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}) \qquad \text{(XII, 1—38)}$$

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = E_0 + \sum \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \qquad \text{(XII, 1—39)}$$

$$S = \frac{E-F}{T} = k \ln g + \frac{1}{T} \sum \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} - k \sum \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}) \qquad \text{(XII, 1—40)}$$

Dintre cele $3N$ moduri de vibraţie din cristale, cele de frecvenţe joase sînt vibraţii acustice. Frecvenţele cele mai ridicate sînt cuprinse între 10^{12} şi 10^{13} s^{-1}. Pentru acestea $\frac{h\nu}{kT} \sim \frac{50}{T}$ pînă la $\frac{500}{T}$. Dacă temperatura T este suficient de mare $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ şi reţinînd numai primii 3 termeni din dezvoltarea în serie a exponenţialei $e^{\frac{h\nu_i}{kT}}$:

$$e^{\frac{h\nu_i}{kT}} = 1 + \frac{h\nu_i}{kT} + \frac{1}{2!}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 + \cdots$$

se obţin formule simplificate pentru funcţiile termodinamice. Astfel, pentru energia internă rezultă :

$$E = E_0 + 3NkT - \sum \frac{h\nu_i}{2} = E_P + 3NkT \qquad \text{(XII, 1—41)}$$

Energia internă este deci independentă de frecvenţe iar $C_V = 3R$, în acord cu legea lui Dulong şi Petit care are însă o valabilitate limitată [1]. Pentru energia liberă se obţine succesiv :

$$F = -kT \ln g + E_0 + kT \sum \ln \frac{h\nu_i}{kT} = -kT \ln g + E_0 +$$

$$+ kT \ln \left(\frac{h\nu_1}{kT}\right)\left(\frac{h\nu_2}{kT}\right) \cdots \left(\frac{h\nu_{3N}}{kT}\right)$$

[1] Vol. II, 1, p. 531.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Definind prin relația :

$$\tilde{\nu}^{3N} = \nu_1 \nu_2 \cdots \nu_{3N}$$

o medie geometrică $\tilde{\nu}$ a frecvențelor, energia liberă F poate fi scrisă sub forma :

$$F = -kT \ln g + E_0 + 3NkT \ln \frac{h\tilde{\nu}}{kT} \qquad \text{(XII, 1—42)}$$

Din (XII, 1—41) și (XII, 1—42) rezultă, neglijînd energia de zero :

$$S = \frac{E-F}{T} = k \ln g + 3Nk\left(1 - \ln \frac{h\tilde{\nu}}{kT}\right) \qquad \text{(XII, 1—43)}$$

Formulele (XII, 1—41) — (XII, 1—43) caracterizează așa-numita *aproximație pentru temperatură ridicată* a funcțiilor termodinamice ale solidului.

În *aproximația Einstein* se presupune că toate cele $3N$ vibrații au aceeași frecvență ν_E. În această aproximație expresiile (XII, 1—38) — —(XII, 1—40) devin :

$$F = -kT \ln g + E_0 + 3NkT \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_E}{kT}}) \qquad \text{(XII, 1—44)}$$

$$E = E_0 + \frac{3Nh\nu_E}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1} \qquad \text{(XII, 1—45)}$$

$$S = k \log g + 3Nk\left[\frac{h\nu_E/kT}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1} - \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu_E}{kT}}\right)\right] \qquad \text{(XII, 1—46)}$$

Derivînd (XII, 1—45) în raport cu T se obține expresia capacității calorifice C_V :

$$C_V = 3Nk\left(\frac{h\nu_E}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu_E}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1)^2} \qquad \text{(XII, 1—47)}$$

Acest rezultat a fost obținut și anterior [1].

În *aproximația Debye*, numărul modurilor de vibrație dN, cu frecvențe cuprinse între ν și $\nu + d\nu$ este dat de expresia [2] :

$$dN = \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2 d\nu \qquad \text{(XII, 1—48)}$$

---

[1] Vol. II, 1, p. 534.
[2] Vol. II, 1, p. 538, ecuația (XXII, 6—175).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care ν_m este o frecvență maximă, dincolo de care dN se anulează brusc. Introducînd acest rezultat în ecuațiile (XII, 1—38) — (XII, 1—40) și înlocuind sumele prin integrale se obțin funcțiile termodinamice ale solidului, în această aproximație :

$$F = -kT \ln g + E_0 + \frac{9NkT}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) \nu^2 \, d\nu \quad \text{(XII, 1—49)}$$

$$E = E_0 + \frac{9N}{\nu_m^3} h \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \text{(XII, 1—50)}$$

$$S = k \ln g + \frac{9Nh}{\nu_m^3 T} \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - \frac{9Nk}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \ln (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) \nu^2 d\nu \quad \text{(XII, 1—51)}$$

Cum $E_0 = E_P + \sum \frac{h\nu_i}{2}$, primele două ecuații mai pot fi scrise sub forma :

$$F = -kT \ln g + E_P + \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \left[\frac{h\nu}{2} + kT (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) \right] \nu^2 d\nu \quad \text{(XII, 1—52)}$$

$$E = E_P + \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) \nu^2 d\nu \quad \text{(XII, 1—53)}$$

Alt set de ecuații se poate obține introducînd temperatura Debye definită prin relația : $k\theta_D = h\nu_m$, peste care însă trecem.

Să menționăm și încercarea de a exprima funcțiile termodinamice ale solidelor prin formule empirice [1]. Astfel entalpia liberă molară G poate fi redată prin formula :

$$G = c - bT^2 - aT^4 \quad \text{(XII, 1—54)}$$

în care a, b, c sînt constante. Celelalte funcții termodinamice se obțin imediat :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = 2bT + 4a\,T^3 \quad \text{(XII, 1—55)}$$

$$H = G + ST = c + bT^2 + 3aT^4 \quad \text{(XII, 1—56)}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = 2bT + 12\,aT^3 \quad \text{(XII, 1—57)}$$

[1]) H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, op. cit., I, p. 358—359. Din capitolul 3, întocmit R. Haase.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru $b = 0$, ecuațiile (XII, 1—55) și (XII, 1—57) conduc la legea cubului temperaturilor absolute a lui Debye [1].

2. CRISTALE MIXTE (AMESTECURI CRISTALINE)

Definiția și unele proprietăți ale amestecurilor cristaline (sau ale soluțiilor solide) au fost prezentate anterior [2]. Sub această denumire este cuprinsă o gamă largă de sisteme : aliaje metalice, soluții solide de compuși organici, precum și de cristale ionice. Din cauza dificultăților experimentale, există puține date sigure privind amestecurile cristaline. Acestea se referă îndeosebi la aliaje. În practică soluțiile solide se tratează în legătură cu soluțiile de neelectroliți. Uneori se utilizează amestecurile cristaline ideale ca sisteme de referință pentru definirea coeficienților de activitate și funcțiile termodinamice de exces. Este calea care va fi parcursă în cele ce urmează.

Într-un *cristal mixt ideal* particulele corpurilor componente se pot substitui reciproc în rețeaua cristalină fără a afecta sensibil energia potențială sau spectrul acustic al cristalului. Vom deduce funcțiile termodinamice de formare a cristalului mixt ideal, pe cale statistică.

În acest scop, să considerăm un asemenea cristal, format din două substanțe componente, constituite una din N_A particule A, cealaltă din N_B particule B. Funcția de partiție Q_A a primei componente este de forma :

$$Q_A = \left(q_A e^{-\frac{E_{A0}}{kT}}\right)^{N_A} \qquad \text{(XII, 2—1)}$$

unde E_{A_0} este energia unei particule A la nivelul său cel mai coborît, iar q_A indică gradele de libertate acustice și termice. O expresie identică este valabilă pentru a doua componentă, B :

$$Q_B = (q_B e^{-\frac{E_{B0}}{kT}})^{N_B} \qquad \text{(XII, 2—2)}$$

Există însă $\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\, N_B!}$ moduri de aranjare a celor două feluri de particule în rețea. În consecință, funcția de partiție Q a cristalului mixt devine :

$$Q = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\, N_B!} (q_A e^{-\frac{E_{A0}}{kT}})^{N_A} (q_B e^{-\frac{E_{B0}}{kT}})^{N_B} \qquad \text{(XII, 2—3)}$$

Energia liberă de formare a cristalului mixt — energia liberă de amestecare — are astfel valoarea :

$$F = F - (F_A + F_B) = -kT \ln Q + kT \ln Q_A + kT \ln Q_B = \qquad \text{(XII, 2—4)}$$

$$= -kT \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\, N_B!}$$

[1] Vol. II, 1, p. 542—543.
[2] Vol. II, 1, p. 979.

Aplicînd factorialelor aproximația lui Stirling, rezultă:

$$\Delta F = kT\left(N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B}\right) \quad \text{(XII, 2—5)}$$

Însemnînd cu N numărul total de particule $N_A + N_B$ și cu x_A, x_B fracțiile molare, rezultatul poate fi scris sub forma:

$$\Delta F = NkT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{(XII, 2—6)}$$

Extinzînd rezultatul la un număr oarecare de componente, se obține:

$$\Delta F = NkT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \ldots) = NkT \sum x_i \ln x_i \quad \text{(XII, 2—7)}$$

Fracțiile molare fiind subunitare, energia liberă de formare a cristalului mixt ideal, din componente, este negativă.

Entropia de amestecare:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -Nk(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{(XII, 2—8)}$$

este pozitivă. Pentru un număr oarecare de componente:

$$\Delta S = -Nk(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \ldots) = -Nk \sum x_i \ln x_i \quad \text{(XII, 2—9)}$$

Expresiile (XII, 2—6) — (XII, 2—9) sînt identice cu cele deduse anterior pentru amestecurile ideale de lichide[1] și de gaze. Ca și la acestea din urmă, energia totală de amestecare (egală cu căldura de amestecare):

$$\Delta E = \Delta F + T\Delta S$$

este nulă.

Ca exemple de cristale mixte ideale menționăm sistemele:

$TiCl_4 + TiBr_4$; $Sn(C_6H_5)_4 + Pb(C_6H_5)_4$; $N(C_6H_5)_3 + P(C_6H_5)_3$;

$S(C_6H_5)_2 + Se(C_6H_5)_2$; $C_6H_5Cl - C_6H_5Br$; $Au + Ag$; $Cu + Ni$.

Nici unul din aceste sisteme nu prezintă lacune de miscibilitate.

Spre deosebire de cristalele mixte considerate mai înainte, la cristalele *mixte neideale* atît energia (căldura) de formare, cît și funcțiile termodinamice de exces sînt diferite de zero. Astfel, entalpia liberă de exces G^E poate fi redată prin polinoame în fracțiile molare x_1, x_2:

$$G^E = x_1x_2[B_0 + B_1(x_1 - x_2) + B_2(x_1 - x_2)^2 + \ldots] = \quad \text{(XII, 2—10)}$$

$$= x(1 - x)[B_0 + B_1(1 - 2x) + B_2(1 - 2x)^2 + \ldots]$$

[1] Vol. II, 1, p. 872.

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

în care B_0, B_1, B_2 ... sînt parametrii empirici, pozitivi sau negativi, care depind de T și P iar $x = x_2$, $1 - x = x_1$. Celelalte funcții de exces sînt date de expresiile :

$$S^E = -\frac{\partial G^E}{\partial T} = -x(1-x)\left[\left(\frac{\partial B_0}{\partial T}\right) + \left(\frac{\partial B_1}{\partial T}\right)(1-2x) + \right. \tag{XII, 2—11}$$
$$\left. + \left(\frac{\partial B_2}{\partial T}\right)(1-2x)^2 + \ldots\right]$$

$$H^E = G^E + TS^E = x(1-x)\left\{B_0 - T\left(\frac{\partial B_0}{\partial T}\right) + \right. \tag{XII, 2—12}$$
$$\left. + \left[B_1 - T\left(\frac{\partial B_1}{\partial T}\right)\right](1-2x) + \left[B_2 - T\left(\frac{\partial B_2}{\partial T}\right)(1-2x)^2 + \ldots\right\}\right.$$

Ca exemple de cristale mixte neideale menționăm sistemele : Ar + + Kr între 70 și 96 K, $C(CH_3)_4 + CCl_4$, Zn + Ag.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XIII

LICHIDE ŞI AMESTECURI DE LICHIDE

Principalele proprietăţi ale lichidelor şi amestecurilor de lichide au fost tratate în cadrul teoriei molecular-cinetice a materiei [1]. Pentru fundamentarea sau întregirea tratării cinetice a stării lichide a fost adesea necesară introducerea unor mărimi şi funcţii termodinamice. De aceea, în acest capitol sînt prezentate numai unele completări şi recapitulări ale proprietăţilor şi funcţiilor termodinamice ale acestor sisteme.

Lichidele pot fi împărţite în trei mari grupe. Cele mai frecvent întîlnite sînt *lichidele moleculare* : apa, alcoolii, aldehidele şi numeroase substanţe organice. Ele sînt constituite din molecule. Dar aşa cum în afară de cristalele moleculare există cristale ionice, tot aşa alături de lichidele moleculare îşi au locul *lichidele ionice*. Ele rezultă la topirea cristalelor ionice de NaCl, KCl, ... şi sînt formate din ioni. *Lichidele metalice*, formate în urma topirii diferitelor metale formează a treia grupă de lichide. Lichidele ionice şi metalice apar numai la temperaturi mai ridicate, superioare temperaturilor de topire ale solidelor de la care provin. Bineînţeles că nu lipsesc nici formele intermediare, în care legătura dintre particule este parţial covalentă, parţial ionică sau metalică.

1. LICHIDE SINGULARE

Lichidele prezintă numai dilatare de volum. Coeficientul lor de dilatare termică, α, este dat de relaţia :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Valorile sale experimentale pot fi deduse din ecuaţia densităţii ρ, a cărei dependenţă de temperatură este dată, obişnuit, de ecuaţii empirice de forma :

$$\rho = a - bT$$

în care a şi b sînt constante. În funcţie de densitate, expresia coeficientului de dilatare devine.:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{b}{\rho}$$

[1] Vol. II, 1, p. 715—883.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru lichide, coeficientul de compresibilitate izotermă:

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

se evaluează din viteza de propagare a sunetului, U în lichid:

$$\beta = \frac{\gamma}{U\rho}$$

unde γ este raportul $\frac{C_P}{C_V}$ dintre capacităţile calorifice molare la presiune şi volum constant, iar ρ densitatea lichidului.

Dintre ecuaţiile de stare prezentate anterior [1], ecuaţia lui Eyring:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - 0{,}7816\, b^{1/3} V^{2/3}) = RT \qquad \text{(XIII, 1—1)}$$

redă cu fidelitate coeficienţii de dilatare şi compresibilitate ai lichidelor moleculare. Ecuaţia, dedusă din teoria volumului liber al fluidelor, prezintă o remarcabilă asemănare cu ecuaţia lui van der Waals.

Coeficienţii de dilatare şi de compresibilitate ai lichidelor ionice şi metalice sînt redaţi cu apreciabilă exactitate de ecuaţia de stare:

$$PV\left(1 - \frac{2\nu^{1/3} N^{1/3}}{\gamma^{1/3} V^{1/3}}\tilde{r}\right) = \nu RT \qquad \text{(XIII, 1—2)}$$

în care ν reprezintă numărul ionilor în care se disociază electrolitul, $\tilde{r}$ raza medie a ionilor, iar γ un factor de structură care, pentru halogenurile alcaline lichide, este egal cu $\sqrt{2}$. Pentru lichidele metalice ν este, evident, egal cu unitatea.

O ecuaţie de stare, la fel de valabilă pentru lichidele ionice şi metalice:

$$P = nkT\frac{1 + x + x^2}{(1 + x)^3} \qquad \text{(XIII,1—3)}$$

a fost dedusă de Reiss, Frisch şi Lebovitz [2], prin metode mecanico-statistice. Ulterior, ecuaţia a fost derivată de Thiele [3] din ecuaţia mecanico-statistică a lui Percus-Yevick, [4] aplicabilă la fluide formate din particule asi-

---

[1] Vol. II, 1, p. 752—784.

[2] M. Reiss, M. L. Frisch, J. L. Lebovitz, *J. Chem. Phys.*, **31**, 369 (1959).

[3] E. Thiele, *J. Chem. Phys.*, **39**, 474 (1963).

[4] Vol. II, 1, p. 326.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

milabile cu sfere rigide. În ecuaţia (XIII, 1—3), n reprezintă numărul de particule pe cm^3, iar x este dat de relaţia:

$$x = \frac{\pi}{6}\sigma^3 \cdot \nu \cdot \frac{N}{V} \qquad \text{(XIII, 1—4)}$$

σ fiind diametrul particulelor, iar ν avînd semnificarea de mai înainte.

Din ecuaţiile de definiţie ale celor doi coeficienţi, rezultă:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \qquad \text{(XIII, 1—5)}$$

Ţinînd însă seamă de ecuaţia (VII, 1—18), se obţine relaţia:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\beta} \qquad \text{(XIII, 1—6)}$$

Raportul dintre coeficientul de dilatare şi coeficientul de compresibilitate este egal cu derivata entropiei în raport cu volumul.

Evaluarea funcţiilor termodinamice ale lichidelor este uşurată prin introducerea aşa-numitului *volum liber* v_f. Această mărime a fost riguros definită anterior[1]. În cadrul modelului celular al lichidelor [2], volumul liber este evaluat aproximativ prin volumul în care se poate mişca liber centrul unei particule, celelalte particule din lichid rămînînd în centrul celulelor proprii. Dacă entropia molară a unui gaz ideal este $S^{id} = S^*(T) + R \ln V + S_{0V}$, entropia lichidului poate fi scrisă sub forma $S = S^*(T) + R \ln v_f + S_{0V}$ şi rezultă:

$$S - S^{id} = R \ln \frac{v_f}{V} \qquad \text{(XIII, 1—7)}$$

Derivînd acest rezultat în raport cu V şi ţinînd seamă de (XIII, 1—5) se obţine relaţia:

$$\frac{\partial S}{\partial V} = R \frac{\partial \ln v_f}{\partial V} = \frac{\alpha}{\beta} \qquad \text{(XIII, 1—8)}$$

Pentru a obţine valori numerice pentru v_f trebuie utilizată o nouă relaţie între v_f şi V. O asemenea relaţie aproximativă poate fi:

$$v_f = V - b \qquad \text{(XIII, 1—9)}$$

în care b este covolumul din ecuaţia lui van der Waals. Se obţine astfel:

$$v_f = R \cdot \frac{\beta}{\alpha} \qquad \text{(XIII, 1—10)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 767, ecuaţia (XXX, 1—11).
[2] Vol. II, 1, p. 764.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde reiese importanța coeficienților α și β : cunoașterea lor permite evaluarea numerică a volumului liber.

Au fost propuse și alte aproximații pentru volumul liber. Astfel, pentru lichide moleculare Eyring [1] a utilizat expresia :

$$v_f = 8(v^{1/3} - \sigma)^3$$

în care $v = \frac{V}{N}$, iar σ diametrul molecular. Pentru lichide ionice s-a dovedit utilă formula [2] :

$$v_f = \frac{4\pi}{3}(a - \sigma)^3$$

în care $a = \gamma^{1/3}\left(\frac{V}{\nu N}\right)^{1/3}$, ν fiind numărul ionilor rezultați din disocierea electrolitului, iar γ un factor de structură, egal cu $\sqrt{2}$ pentru halogenurile alcaline.

În teoria moleculară a lichidelor după Lennard-Jones și Devonshire[3]. volumul liber este dat de expresia :

$$v_f = 2\pi a^3 \int_0^{1/4} y^{1/2}\, e^{-\frac{\psi(r)-\psi(0)}{kT}}\, dy = 2\pi a^3 g$$

în care $a^3 = \sqrt{2}\frac{V}{N}$. Integrala a fost calculată de Lennard-Jones și Devonshire pentru mai multe temperaturi și volume.

Funcțiile termodinamice pentru lichidele moleculare, departe de zero absolut și de condițiile critice, pot fi deduse din următoarea ecuație empirică [4] a entalpiei libere molare G :

$$G = a_0 + a_1 P - a_2 T + a_3 PT - a_4 P^2 - a_5 T^2 - a_6 P^2 T + \qquad \text{(XIII, 1–11)}$$
$$+ a_7 PT^2 - a_8 T \ln \frac{T}{\overset{*}{T}}$$

în care $a_0 \ldots a_8$ sînt constante iar $\overset{*}{T} = 1\text{K}$. Cu excepția ultimului termen, ecuația reprezintă o dezvoltare în serie după puterile

---

[1] Vol. II, 1, p. 766.

[2] Vol. II, 1, p. 773.

[3] Vol. II, 1, p. 767.

[4] H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, op. cit., I, p. 314, capitolul 3, întocmit de R. Haase.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

variabilelor T și P. Se obțin astfel următoarele funcții termodinamice molare:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = a_1 - 2a_4P + a_3T - 2a_6PT + a_7T^2 \qquad \text{(XIII, 1—12)}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = a_2 + a_8 - a_3P + 2a_5T + a_6P^2 - 2a_7PT + a_8 \ln \frac{T}{T^*} \qquad \text{(XIII, 1—13)}$$

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = a_0 + a_1P + a_8T - a_4P^2 + a_5T^2 - a_7PT^2 \qquad \text{(XIII, 1—14)}$$

Ecuația (XIII, 1—12) este o ecuație de stare a lichidului. Deoarece V este totdeauna pozitiv, trebuie îndeplinită condiția:

$$(a_1 + a_3T + a_7T^2) > (2a_4P + 2a_6PT)$$

Experiența arată că a_1 depășește cu mult suma celorlalți termeni:

$$a_1 \gg |-2a_4P + a_3T - 2a_6PT + a_7T^2|$$

Din ecuațiile precedente se pot deduce coeficienții de dilatare α, de compresibilitate β și capacitatea calorifică C_P

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{a_3 - 2a_6P + 2a_7T}{a_1 - 2a_4P + a_3T - 2a_6PT + a_7T^2} \qquad \text{(XIII, 1—15)}$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{2a_4 + 2a_6T}{a_1 - 2a_4P + a_3T - 2a_6PT + a_7T^2} \qquad \text{(XIII, 1—16)}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = a_8 + 2a_5T - 2a_7PT \qquad \text{(XIII, 1—17)}$$

Cum C_P este totdeauna pozitiv:

$$a_8 + 2a_5T > 2a_7PT$$

Experiența arată că, la presiuni mici, este valabilă inegalitatea:

$$a_5 > a_7P$$

ceea ce dovedește că C_P crește cu temperatura.

În apropiere de temperatura critică ecuațiile precedente își pierd, în principiu, valabilitatea iar la punctul critic, mărimile α, β, C_P tind spre infinit.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă lichidul rămîne stabil pînă la cele mai joase temperaturi, atunci conform teoremei lui Nernst:

$$\lim_{T\to 0} C_P = 0 \qquad \lim_{T\to 0} S = 0 \qquad \text{(XIII, 1—18)}$$

Totodată, pentru două presiuni arbitrare P_1, P_2 putem scrie:

$$S(T,P_2)-S(T,P_1)=\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T (P_2-P_1)+\ldots=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (P_2-P_1)+\ldots=$$

$$=-\alpha V(P_2-P_1)+\ldots$$

Cînd temperatura se apropie de 0K, stînga egalității se anulează, rezultînd:

$$\lim_{T\to 0} \alpha = 0 \qquad \text{(XIII, 1—19)}$$

La rîndul său, coeficientul de dilatare se anulează la zero absolut. Impunînd condițiile (XIII, 1—18) și (XIII, 1—19) ecuațiilor (XIII, 1—13), (XIII, 1—15) și (XIII, 1—17), se obține următoarea relație între constantele din (XIII, 1—11):

$$a_2 = a_3 = a_6 = a_8 = 0 \qquad \text{(XIII, 1—20)}$$

Introducînd acest rezultat în (XIII,1—11) și marcînd accentuata dependență a entalpiei libere G de temperatură, se poate scrie:

$$G = b_1 + b_2T^2 + b_3T^3 + b_4T^4 \qquad \text{(XIII, 1—21)}$$

unde $b_1 = a_0 + a_1P - a_4P^2$, $b_2 = a_7P - a_5$ iar b_3, b_4 sînt noi constante empirice.

Pentru a obține expresiile mecanico-statistice ale funcțiilor termodinamice ale lichidelor, vom pleca de la formula generală a funcției de partiție Z pentru un sistem de particule cu interacție [1].

$$Z_N = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \iint e^{-\frac{H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r})}{kT}} \,d\boldsymbol{p}\,d\boldsymbol{r}$$

unde $d\boldsymbol{p} = dp_1\ dp_2 \ldots dp_N$, $d\boldsymbol{r} = dr_1 \ldots dr_N$, $dp_i = dp_{x_i}\ dp_{y_i}\ dp_{z_i}$, $dr_i = dx_i\,dy_i\,dz_i$;

$$H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m}(p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + E(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2 \ldots \boldsymbol{r}_N)$$

[1] Vol. II, 1, p. 416.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integrînd în raport cu momentele, Z_N devine:

$$Z_N = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{E(r)}{kT}} dr \qquad (XIII,1-22)$$

Expresia:

$$Q = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{E(r)}{kT}} dr \qquad (XIII,1-23)$$

este *integrala de configurație.*

În aproximația modelului celular, energia E este dată de relația [1]:

$$E = E(0) + \sum_i [\psi(r_i) - \psi(0)]$$

în care $E(0)$ reprezintă energia potențială a unui mol de lichid cînd toate particulele ocupă centrele celulelor proprii, iar $[\psi(r_i) - \psi(0)]$ variația energiei potențiale la o deplasare cu r_i de la centrul celulei particulei i. Dacă energia sistemului se reduce la $E(0)$, integrala de configurație ia forma [2]:

$$Q_N = e^{-\frac{E(0)}{kT}} v_f^N \qquad (XIII,1-24)$$

unde v_f este *volumul liber* definit mai înainte. În urma acestui rezultat funcția de partiție Z_N devine:

$$Z_N = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} v_f^N e^{-\frac{E(0)}{kT}}$$

O expresie mai corectă, independentă de modelul fizic adoptat [3], este:

$$Z_N = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} (e\, v_f)^N e^{-\frac{E(0)}{kT}} \qquad (XIII,1-25)$$

de care ne vom folosi în cele ce urmează.

---

[1] Vol. II, 1, p. 764.

[2] Vol. II, 1, p. 765.

[3] J. O. Hirschfelder, D. P. Stevenson, H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 5, 896 (1937).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ "CAROL I" BUCUREȘTI

În aproximația modelului celular se obțin astfel următoarele funcții termodinamice pentru un lichid singular :

$$F = -kT\ln Z_N = -NkT\ln\left[\left(\frac{2\pi m\,kT}{h^2}\right)^{3/2} e v_f\right] + E(0) \qquad \text{(XIII, 1—26)}$$

$$E = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T}\right)_T = \frac{3}{2}NkT + NkT^2\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial T}\right)_V + E(0) \qquad \text{(XIII, 1—27)}$$

$$S = \frac{E(0)}{T} + k\ln Z_N = Nk\left[\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{2\pi m\,kT}{h^2}\right)^{3/2} v_f + T\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial T}\right)_V\right. \qquad \text{(XIII, 1—28)}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = Nk\left[\frac{3}{2} + 2T\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial T}\right)_V + T^2\left(\frac{\partial^2 \ln v_f}{\partial T^2}\right)_V\right] \qquad \text{(XIII, 1—29)}$$

$$P = kT\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_T = NkT\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial E(0)}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(XIII, 1—30)}$$

În cadrul altor teorii moleculare ale lichidelor au fost propuse și alte funcții de partiție, din care decurg alte expresii ale funcțiilor termodinamice[1].

2. AMESTECURI DE LICHIDE. GENERALITĂȚI

În cadrul teoriei moleculare a amestecurilor de lichide[2] a fost necesară și includerea unora din proprietățile și funcțiile lor termodinamice. În consecință, aici urmează să fie prezentate numai unele recapitulări și completări.

Amestecurile de lichide pot fi clasificate din mai multe puncte de vedere : al naturii lichidelor componente (moleculare, ionice, metalice), al miscibilității acestora (parțială, completă), al relațiilor dintre proprietățile componentelor singulare și proprietățile amestecului etc. După proprietățile lor termodinamice, amestecurile de lichide pot fi împărțite în două mari clase : amestecuri *ideale* și amestecuri reale sau *neideale*. Între aceste sisteme extreme, o poziție intermediară ocupă amestecurile *regulare* și amestecurile *atermice*, bucurîndu-se ambele de idealitate parțială.

Amestecurile ideale se caracterizează, în primul rînd, prin aditivitatea volumelor, a energiilor interne și a entalpiilor. Astfel, pentru volumul V al unui amestec ideal de lichide se poate scrie :

$$V = n_1V_1 + n_2V_2 + \ldots = \sum n_i\,V_i \qquad \text{(XIII, 2—1)}$$

---

[1] A se vedea, spre exemplu : E. A. Moelwyn-Hughes, op. cit., p. 715.
[2] Vol. II, 1, p. 834—901.

unde $V_1, V_2 \ldots$ sînt volumele molare ale lichidelor componente, iar n_1, $n_2, \ldots$ cantităţile din aceste lichide, exprimate în moli. Volumul molar de amestec V este dat de relaţia:

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2 + \ldots = \sum x_i V_i \qquad \text{(XIII, 2—2)}$$

în care x_i reprezintă fracţii molare ale componentelor. Ecuaţii asemănătoare se pot scrie pentru energia internă E și entalpia H a acestor amestecuri:

$$E = x_1 E_1 + x_2 E_2 + \ldots = \sum x_i E_i \qquad \text{(XIII, 2—3}$$

$$H = x_1 H_1 + x_2 H_2 + \ldots = \sum x_i H_i \qquad \text{(XIII, 2—4)}$$

în care $E_1, E_2, \ldots$ și $H_1, H_2, \ldots$ sînt respectiv energiile și entalpiile molare ale lichidelor componente. Diferenţele $E - \sum x_i E_i$ și $H - \sum x_i H_i$ reprezintă energia și entalpia molară de amestecare ΔE_m și ΔH_m. Din ecuaţiile precedente rezultă:

$$\Delta E_m = E - \sum x_i E_i = 0 \qquad \text{(XIII, 2—5)}$$

$$\Delta H_m = H - \sum x_i H_i = 0 \qquad \text{(XIII, 2—6)}$$

Atît energia cît și entalpia de amestecare ale amestecurilor ideale sînt egale cu zero.

În raport cu funcţiile termodinamice considerate mai înainte, amestecurile ideale de lichide nu se deosebesc de amestecurile de gaze ideale. Dar, asemănarea dintre aceste sisteme se extinde și la celelalte funcţii termodinamice. Astfel, entropia de formare a unui amestec ideal de lichide [1]:

$$\Delta S_m = -Nk(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \ldots) = -Nk \sum x_i \ln x_i \qquad \text{(XIII, 2—7)}$$

este identică cu entropia de amestecare a gazelor ideale din ecuaţia (X, 2—16).

Energia liberă de amestecare ΔF_m este la rîndul său:

$$\Delta F_m = NkT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \ldots) = NkT \sum x_i \ln x_i \qquad \text{(XIII, 2—8)}$$

Aceeași expresie revine entalpiei libere de amestecare ΔG_m.

Potenţialele chimice ale componentelor din amestec $\mu(F)$ și $\mu(G)$ sînt date prin expresii de forma (X, 2—22) și (X, 2—23) ca și pentru amestecurile de gaze perfecte.

Din prezenta expunere rezultă că funcţiile termodinamice ale gazelor perfecte și amestecurilor ideale de lichide sînt identice între ele; de aici cuprinderea lor în aceeași clasă, sub denumirea de *sisteme ideale*. În tabloul XIII—1 sînt redate funcţiile termodinamice ale acestor sisteme, împreună cu funcţiile standard și funcţiile de amestecare.

[1] Vol. II, 1, p. 872.

Așa cum funcțiile termodinamice ale amestecurilor ideale de lichide puteau fi raportate la funcțiile corespunzătoare ale amestecurilor de gaze ideale, tot astfel funcțiile termodinamice ale amestecurilor reale de lichide

TABLOUL XIII—1

Funcțiile termodinamice ale sistemelor ideale

Funcția	Funcția standard	Funcția de amestecare
$V=\Sigma x_i V_i$	$\Sigma x_i V_i$	$\Delta V_m = 0$
$E=\Sigma x_i E_i$	$\Sigma x_i E_i$	$\Delta E_m = 0$
$H=\Sigma x_i H_i$	$\Sigma x_i H_i$	$\Delta H_m = 0$
$S=\Sigma x_i S_i^0 - R\Sigma x_i \ln x_i$	$\Sigma x_i S_i^0$	$\Delta S_m = -R\Sigma x_i \ln x_i$
$F=\Sigma x_i F_i^0 + RT\Sigma x_i \ln x_i$	$\Sigma x_i F_i^0$	$\Delta F_m = RT\Sigma x_i \ln x_i$
$G=\Sigma x_i G_i^0 + RT\Sigma x_i \ln x_i$	$\Sigma x_i G_i^0$	$\Delta G_m = RT\Sigma x_i \ln x_i$
$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln x_i$	μ_i^0	$\Delta\mu_i = RT \ln x_i$

pot fi deduse din ecuațiile valabile pentru gazele reale. Activitatea a_i^L, spre exemplu, a componentului i, este de forma [1]:

$$RT \ln a_i^L = RT \ln x_i P + \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP \qquad \text{(XIII, 2—9)}$$

Coeficientul de activitate γ_i este dat, la rîndul său de relația:

$$a_i^L = \gamma_i x_i \qquad \text{(XIII, 2—10)}$$

Cînd $x_i \to 1$, adică amestecul se reduce la lichidul component i, activitatea a_i devine egală cu x_i iar coeficientului de activitate γ_i pentru lichidul pur i, îi revine valoarea unitate. Această convenție poate fi exprimată, pe scurt, prin condiția:

$$\gamma_i \to 1, \text{ cînd } x_i \to 1 \qquad \text{(XIII, 2—11)}$$

din care decurg relațiile:

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0, (T, P) \text{ pentru oricare } i \qquad \text{(XIII, 2—12)}$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \gamma_i x_i \qquad \text{(XIII, 2—13)}$$

în care $\mu_i^0(T, P)$ este potențialul chimic al componentului i pur, luat aici ca potențial chimic *standard*. În teoria soluțiilor de gaze sau solide în lichide se vor aplica alte convenții în locul condițiilor (XIII, 2—11) și (XIII, 2—12).

Integrarea ecuației (XIII, 2—9) reclamă date despre volumul molar parțial $\overline{V}_i$ pentru o serie de densități, începînd din domeniul gazului ideal pînă la densitatea fazei condensate, pentru care însă există foarte puține date.

[1] Vol. II, 1, p. 860—861.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De aceea, pentru evaluarea funcţiilor termodinamice ale componentelor din amestec se exprimă abaterea acestora de la idealitate prin *funcţii termodinamice de exces*. Dacă M este o mărime termodinamică extensivă, funcţia termodinamică de exces M^E este definită prin diferenţa:

$$M^E = M(\text{amestecul actual la } T, P, x) - M(\text{amestecul ideal la acelaşi } T, P, x) \qquad \text{(XIII, 2—14)}$$

Cînd funcţia M este dată printr-o expresie de forma:

$$M = \sum n_i M_i$$

în care:

$$M_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$$

atunci:

$$M^E = \sum n_i M_i^E \qquad \text{(XIII, 2—15)}$$

M_i^E fiind funcţia de exces a componentului i din amestec:

$$M_i^E = M_i(\text{din amestec}) - M_i(\text{din amestecul ideal}) \qquad \text{(XIII, 2—16)}$$

Mărimile extensive de exces (XIII, 2—15) sînt funcţii omogene de gradul întîi în raport cu numărul de moli n_i.

Aceste definiţii îşi păstrează valabilitatea [1] pentru volumul de exces V^E, energia şi entalpia de exces E^E şi H^E, pentru energia şi entalpia liberă de exces F^E şi G^E. Între aceste funcţii de exces există aceleaşi relaţii ca şi între funcţiile mola e corespunzătoare:

$$H^E = E^E + PV^E \qquad \text{(XIII, 2—17)}$$

$$F^E = E^E - TS^E \qquad \text{(XIII, 2—18)}$$

$$G^E = H^E - TS^E \qquad \text{(XIII, 2—19)}$$

De asemenea, derivatele parţiale ale funcţiilor de exces sînt analoage cu ale funcţiilor totale:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P, x} = -S^E \qquad \text{(XIII, 2—20)}$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P}\right)_{T, x} = V^E \qquad \text{(XIII, 2—21)}$$

$$\left(\frac{\partial \frac{G^E}{T}}{\partial T}\right)_{P, x} = -\frac{H^E}{T^2} \qquad \text{(XIII, 2—22)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 836, 841—847.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ţinînd seamă de definiţia funcţiilor termodinamice de exces, se poate scrie:

$$G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \qquad \text{(XIII, 2—23)}$$

G^E fiind entalpia liberă molară de exces, iar γ_i coeficientul de activitate al uneia din componentele amestecului de lichide. Derivînd în raport cu x_i se obţine entalpia liberă parţial-molară $\overline{G_i^E}$ de exces a componentului i din amestec:

$$\overline{G_i^E} = RT \ln \gamma_i \qquad \text{(XIII, 2—24)}$$

Diferenţiind în raport cu temperatura şi presiunea, rezultă:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\overline{H_i^E}}{RT^2} \qquad \text{(XIII, 2—25)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\overline{V_i^E}}{RT} \qquad \text{(XIII, 2—26)}$$

Din ecuaţiile (I, 4—5) şi (XIII, 2—24) rezultă:

$$\sum x_i \, \mathrm{d} \ln \gamma_i = 0 \quad \text{(la } T \text{ şi } P \text{ constante)} \qquad \text{(XIII, 2—27)}$$

De această ecuaţie ne vom folosi în cele ce urmează.

3. AMESTECURI BINARE DE LICHIDE

Să considerăm un amestec binar de lichide ale cărui funcţii de exces sînt raportate la un amestec ideal, de aceeaşi temperatură şi presiune. Entalpia liberă molară de exces G^E satisface, evident, condiţiile:

$$G^E = 0 \text{ cînd } x_1 \to 0 \qquad \text{(XIII, 3—1)}$$

$$G^E = 0 \qquad x_2 \to 0 \qquad \text{(XIII, 3—2)}$$

Cea mai simplă expresie care satisface aceste condiţii la limită este de forma:

$$G^E = A x_1 x_2 \qquad \text{(XIII, 3—3)}$$

unde A este o constantă, caracteristică pentru cele două componente ale amestecului, care depinde de temperatură dar este independentă de compoziţia acestuia. Din ecuaţiile (XIII, 3—3) şi (XIII, 2—24) se poate deduce expresia coeficienţilor de activitate în funcţie de fracţiile molare:

$$RT \ln \gamma_1 = \overline{G_1^E} = \left(\frac{\partial (n_1 + n_2) G^E}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = A \frac{\partial}{\partial n_1}(n_1 + n_2) x_1 x_2 =$$

$$= A \frac{\partial}{\partial n_1} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} = A x_2^2$$

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau :

$$\ln\gamma_1 = \frac{A}{RT}x_2^2 \qquad \text{(XIII, 3—4)}$$

O ecuaţie similară se obţine pentru coeficientul de activitate γ_2 :

$$\ln\gamma_2 = \frac{A}{RT}x_1^2 \qquad \text{(XIII, 3—5)}$$

Ultimele două expresii reprezintă aşa-numitele ecuaţii de gradul doi ale lui Margules [1]. La diluţii infinite ale amestecurilor :

$$\lim_{x_1\to 0}\ln\gamma_1^{\infty} = \frac{A}{RT}, \quad \lim_{x_2\to 0}\ln\gamma_2^{\infty} = \frac{A}{RT} \qquad \text{(XIII, 3—6)}$$

cei doi coeficienţi de activitate sînt egali între ei. Constanta A poate fi pozitivă sau negativă. Ea prezintă uneori o uşoară dependenţă de temperatură, aşa cum reiese din fig. XIII—1, care se referă la amestecul benzen + ciclohexan. La temperaturile de 30, 40, 50°C, constantei A îi revin respectiv valorile : 303, 283 şi 266 cal·mol^{-1}.

Ecuaţia (XIII, 3—3) se aplică cu succes la amestecuri binare formate din componente constituite din particule de formă, mărime şi însuşiri chimice comparabile. În general însă sînt necesare ecuaţii mai complicate, fie empirice, fie teoretice. Vom începe cu prezentarea unora din acestea din urmă.

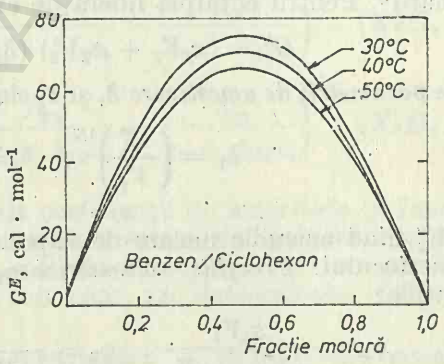


Fig. XIII—1. — Dependenţa de temperatură a constantei A.

O ecuaţie teoretic fundamentată [2] care s-a bucurat şi se bucură de o frecventă utilizare, este ecuaţia lui van Laar :

$$G^E = \frac{x_1x_2b_1b_2}{x_1b_1 + x_2b_2}\left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right)^2 \qquad \text{(XIII, 3—7)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 863—864.
[2] Vol. II, 1, p. 847—850.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care a_1, b_1 şi a_2, b_2 reprezintă constantele a, b din ecuaţia lui van der Waals pentru cele două lichide din amestec. Diferenţiind după procedeul aplicat ecuaţiei (XIII, 3—3), se obţin coeficienţii de activitate:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'}{B'}\frac{x_1}{x_2}\right)^2} \qquad \text{(XIII, 3—8)}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'}{A'}\frac{x_2}{x_1}\right)^2} \qquad \text{(XIII, 3—9)}$$

în care:

$$A' = \frac{b_1}{RT}\left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right)^2 \qquad \text{(XIII, 3—10)}$$

$$B' = \frac{b_2}{RT}\left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right)^2 \qquad \text{(XIII, 3—11)}$$

Prin ecuaţiile (XIII, 3—8) şi (XIII, 3—9) se stabileşte o legătură între coeficienţii de activitate, temperatură, compoziţia amestecului şi proprietăţile caracteristice ale componentelor sale (care se oglindesc în mărimile a_1, b_1 şi a_2, b_2). Dacă se tratează A', B' ca parametri ajustabili, ecuaţia lui van Laar poate fi aplicată cu succes la evaluarea coeficienţilor de activitate ai unor amestecuri binare de lichide care prezintă deviaţii considerabile de la idealitate: benzen + izooctan, n-propanol + apă etc.

Teoria lui van Laar a fost simţitor îmbunătăţită de Hildebrand şi Scatchard[1]. Pentru entalpia liberă de exces, teoria conduce la expresia:

$$G^E = (x_1V_1 + x_2V_2)\,(\delta_1 - \delta_2)^2\,\varphi_1\,\varphi_2 \qquad \text{(XIII, 3—12)}$$

în care *parametrii de amestecare* δ_1 şi δ_2 sînt daţi de relaţiile:

$$\delta_1 = \left(\frac{E_1^0}{V_1}\right)^{1/2}, \quad \delta_2 = \left(\frac{E_2^0}{V_2}\right)^{1/2} \qquad \text{(XIII, 3—13)}$$

E_1^0 şi E_2^0 fiind energiile molare de vaporizare ale celor două componente ale amestecului. *Fracţiile volumetrice* φ_1 şi φ_2 sînt date, la rîndul lor, de relaţiile:

$$\varphi_1 = \frac{x_1V_1}{x_1V_1 + x_2V_2}, \quad \varphi_2 = \frac{x_2V_2}{x_1V_1 + x_2V_2} \qquad \text{(XIII, 3—14)}$$

Din (XIII, 3—12) se deduc, prin diferenţiere, următoarele expresii pentru coeficienţii de activitate:

$$RT \ln \gamma_1 = V_1\,(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 \qquad \text{(XIII, 3—15)}$$

$$RT \ln \gamma_2 = V_2(\delta_1 - \delta_2)^2\,\varphi_1^2 \qquad \text{(XIII, 3—16)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 850—854.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece în edificarea teoriei se introduce ipoteza adiţională că, la presiune şi temperatură constantă, entropia de exces este nulă,

$$G^E = H^E$$

şi valabilitatea ecuaţiilor (XIII, 3—12), (XIII, 3—15) şi (XIII, 3—16) este limitată la amestecurile regulare. Cîteva valori ale parametrului δ au fost menţionate anterior[1].

O fundamentare teoretică poate fi atribuită şi ecuaţiei lui Wilson[2]:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad \text{(XIII, 3—17)}$$

în care Λ_{12} şi Λ_{21} sînt doi parametri ajustabili, legaţi de volumele molare V_1, V_2 ale celor două componente ale amestecului şi de energiile de interacţie λ ale moleculelor consemnate în indici:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{RT}} \quad \text{(XIII, 3—18)}$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} e^{-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{22}}{RT}} \quad \text{(XIII, 3—19)}$$

Din ecuaţia (XIII, 3—17) se deduc următoarele expresii ale coeficienţilor de activitate:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1}\right) \quad \text{(XIII, 3—20)}$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1}\right) \quad \text{(XIII, 3—21)}$$

Ecuaţia lui Wilson redă atît coeficienţii de activitate în funcţie de compoziţia amestecului cît şi variaţia acestora cu temperatura. Ea şi-a dovedit valabilitatea la peste o sută de amestecuri binare de lichide de diferite tipuri. Ca şi ecuaţia lui van Laar, are dezavantajul că nu poate prezice miscibilităţi limitate.

Dintre ecuaţiile empirice menţionăm în primul rînd ecuaţia lui Margules[3]:

$$\ln \gamma_1 = \sum_k \alpha_k x_2^{\beta_k}, \quad \beta_k > 1 \quad \text{(XIII, 3—22)}$$

---

[1] Vol. II, 1, p. 852, tabloul XXXVII—1.

[2] Pentru fundamentarea teoretică a ecuaţiei: J. M. Prausnits, „Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibrium," New Jersey, 1969, p. 298.

[3] Vol. II, 1, p. 868.

BCU IAŞI — CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care α_k și β_k sînt constante care rezultă din date experimentale. Obișnuit însă se scrie cîte o ecuație pentru fiecare coeficient de activitate:

$$\ln \gamma_1 = \alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_2^3 + \alpha_4 x_2^4 + \ldots \qquad \text{(XIII, 3—23)}$$

$$\ln \gamma_2 = \alpha_2' x_1^2 + \alpha_3' x_1^3 + \alpha_4' x_1^4 + \ldots \qquad \text{(XIII, 3—24)}$$

Expresia

$$\ln \gamma_1 = \alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_2^3 + \alpha_4 x_2^4$$

reprezintă ecuația lui Margules de gradul patru.

Pe cale algebrică se poate arăta că ecuația lui Margules de gradul doi devine identică cu ecuația lui van Laar în cazul particular cînd în aceasta din urmă $A' = B'$.

Ecuația lui Margules de gradul 3 redă satisfăcător coeficienții de activitate ai amestecurilor binare de lichide: acetonă + metanol, acetonă + cloroform și cloroform + metanol: fig. XIII—2. Primele două amestecuri prezintă importante devieri pozitive de la idealitate iar ultimul, considerabile devieri negative.

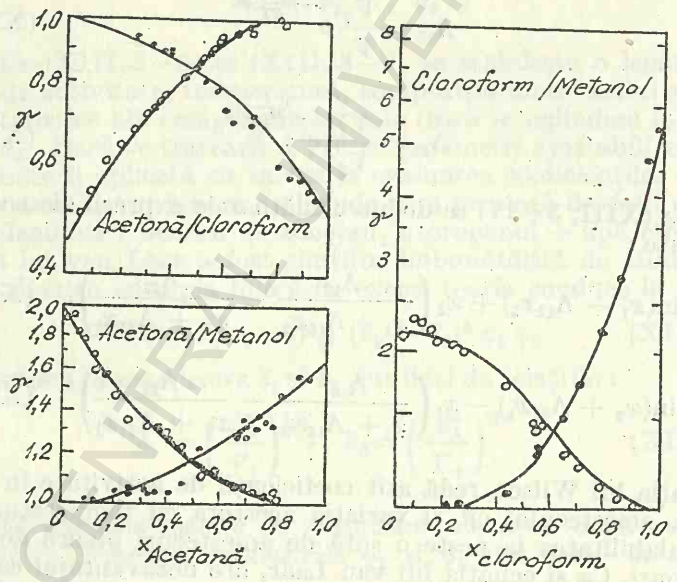


Fig. XIII—2. — Devieri de la idealitate ale unor amestecuri binare.

Numeroase amestecuri binare de lichide ionice pot fi de asemenea reprezentate prin ecuația lui Margules de gradul trei[1]:

$$AgCl(l) + NaCl(l),\ AgCl(l) + KCl(l) + \ldots \text{ etc.}$$

[1] S. Sternberg, F. Danes, op. cit., p. 319, tabloul 13.1.

Ecuaţia lui Redlich—Kister constă din dezvoltarea în serie:

$$G^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \ldots] \qquad \text{(XIII, 3—25)}$$

în care B, C, D, ... sînt parametri dependenţi de temperatură. Prin simple operaţii algebrice se poate arăta că dezvoltarea lui Redlich şi Kister este echivalentă cu dezvoltarea lui Margules. Urmînd calea indicată la deducerea ecuaţiilor (XIII, 3—4) şi (XIII, 3—5), se obţin coeficienţii de activitate:

$$RT \ln \gamma_1 = a_1x_2^2 + b_1x_2^3 + c_1x_2^4 + d_1x_2^5 + \ldots \qquad \text{(XIII, 3—26)}$$

$$RT \ln \gamma_2 = a_2x_1^2 + b_2x_1^3 + c_2x_1^4 + d_2x_1^5 + \ldots \qquad \text{(XIII, 3—27)}$$

unde:

$$a_1 = A + 3B + 5C + 7D \qquad a_2 = A - 3B + 5C - 7D$$

$$b_1 = -4(B + 4C + 9D) \qquad b_2 = 4(B - 4C + 9D)$$

$$c_1 = 12(C + 5D) \qquad c_2 = 12(C - 5D)$$

$$d_1 = -32\ D \qquad d_2 = 32\ D$$

Numărul parametrilor $A, B, C, D, \ldots$ introduşi depinde de complexitatea particulelor care constituie lichidele din amestec şi de exactitatea urmărită în reproducerea datelor experimentale.

Din ecuaţiile (XIII, 3—26) şi (XIII, 3—27) rezultă, după un aranjament adecvat:

$$RT \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = A(x_2 - x_1) + B(6x_1x_2 - 1) + C(x_1 - x_2)(8x_1x_2 - 1) + \qquad \text{(XIII, 3—28)}$$

$$+ D(x_1 - x_2)^2(10x_1x_2 - 1) + \ldots$$

La amestecurile de lichide formate din particule similare, $B = C = D = \ldots = 0$: reprezentînd $\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ în funcţie de x_1, se obţine o dreaptă[1]. Pentru amestecuri binare mai complexe, se impune includerea mai multor parametri în ecuaţia (XIII, 3—26). Numărul parametrilor din această ecuaţie, necesari pentru a reprezenta $\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ constituie o indicaţie asupra complexităţii amestecurilor de lichide şi poate servi la clasificarea acestora. Astfel, dacă este suficient un singur parametru, amestecul este clasificat ca *simplu*. Dacă sînt necesari 4 sau mai mulţi parametri, amestecul este *complex*. Pentru o *complexitate intermediară*, numărul parametrilor nu trece de 2—3.

[1] Vol. II, 1, p. 869, figura XXXVIII—6.

O altă ecuație care exprimă entalpia liberă de exces G^E a unui amestec binar de lichide a fost propusă de Wohl [1]:

$$\frac{G^E}{RT(x_1 q_1 + x_2 q_2)} = 2a_{12}Z_1Z_2 + 3a_{112}Z_1^2Z_2 + 3a_{122}Z_1Z_2^2 + \\ + 4a_{1112}Z_1^3Z_2 + 4a_{1222}Z_1Z_2^3 + 6a_{1122}Z_1^2Z_2^2 + \dots \qquad \text{(XIII, 3—29)}$$

în care:

$$Z_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}, \quad Z_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

Parametrul q_1 este o măsură a dimensiunii moleculei i, a sferei sale de influență din amestec. În amestecurile de lichide nepolare, raportul dintre parametrii q_i poate fi presupus aproximativ egal cu raportul dintre volumele molare ale lichidelor componente. Mărimile a sînt parametrii de interacție moleculară, care, din punct de vedere fizic, sînt asimilabile, în linii mari, cu coeficienții viriali. Astfel, parametrul a_{12} oglindește interacția dintre molecula 1 și molecula 2; parametrul a_{112} este caracteristic pentru două molecule 1 și o moleculă 2 etc. Probabilitatea ca o pereche de două molecule să constea dintr-o moleculă 1 și o moleculă 2 este presupusă egală cu $2Z_1Z_2$; probabilitatea pentru o grupare 1, 1, 2 de trei molecule, este presupusă $3Z_1^2Z_2$ și așa mai departe. Există astfel o oarecare analogie între ecuația lui Wohl și ecuația virială de stare. Pe cînd coeficienții viriali au o solidă bază teoretică, ecuația lui Wohl nu poate fi dedusă prin nici o teorie riguroasă. Deoarece G^E trebuie să se anuleze cînd x_1 sau x_2 devin zero, termenii de tipul Z_1^2 sau Z_2^2 nu pot apărea în dezvoltarea (XIII, 3—29).

Pentru a ilustra aplicabilitatea ecuației lui Wohl, să considerăm mai întîi cazul simplu cînd din dezvoltarea (XIII, 3—29) se reține numai primul termen, adică coeficienții de interacție $a_{112}, a_{122}, \dots$ au valori neglijabile. În acest caz ecuația devine:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{2a_{12}x_1x_2q_1q_2}{x_1q_1 + x_2q_2} \qquad \text{(XIII, 3—30)}$$

Prin metoda repetat aplicată mai înainte, se deduc următoarele expresii pentru coeficienții de activitate:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'}{B'}\frac{x_1}{x_2}\right)^2} \qquad \text{(XIII, 3—31)}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'}{A'}\frac{x_2}{x_1}\right)^2} \qquad \text{(XIII, 3—32)}$$

[1] J. M. Prausnitz. op. cit., p. 220.

BCU IAȘI / CERCETARE

unde :

$$A' = 2q_1a_{12}, \quad B' = 2q_2a_{12}$$

Regăsim ecuaţiile lui van Laar (XIII, 3—8) şi (XIII, 3—9) în care însă raportul $\frac{A'}{B'}$ este egal cu raportul $\frac{q_1}{q_2}$ şi cu raportul dintre $\ln \gamma_1^\infty$ şi $\ln \gamma_2^\infty$ pentru diluţii infinite ale celor două componente ale amestecului.

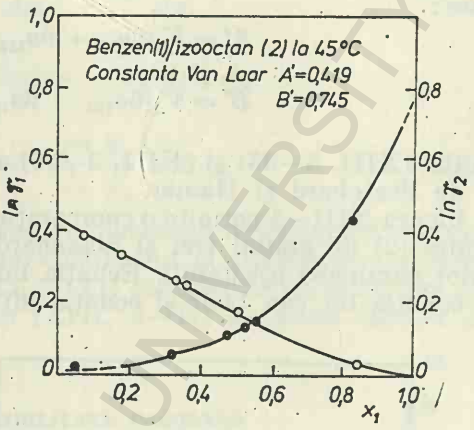


Fig. XIII—3. — Coeficienţii de activitate ai amestecului benzen-izooctan.

În figura XIII—3 sînt daţi coeficienţii de activitate ai amestecului benzen + izooctan, la 45°. Datele sînt perfect reprezentate prin ecuaţia lui van Laar în care $A' = 0{,}419$ şi $B' = 0{,}745$. Tot aşa de bine redă ecuaţia lui van Laar coeficienţii de activitate ai amestecului n-propanol + apă, la presiunea de 1 atmosferă cînd $A' = 2{,}60$ iar $B' = 1{,}13$.

Să considerăm acum amestecuri binare ale căror molecule au dimensiuni comparabile, adică, în dezvoltarea după Wohl, $q_1 = q_2$. Reţinînd numai trei termeni din dezvoltare, se obţine, pentru coeficienţii de activitate :

$$\ln \gamma_1 = A'x_2^2 + B'x_2^3 \qquad \text{(XIII, 3—33)}$$

$$\ln \gamma_2 = \left(A' + \frac{3}{2}\right) x_1^2 - B'\, x_1^3 \qquad \text{(XIII, 3—34)}$$

în care :

$$A' = q(2a_{12} + 6a_{112} - 3a_{122})$$

$$B' = q(6a_{122} - 6a_{112})$$

Se regăseşte ecuaţia lui Margules de gradul trei şi cu doi parametri.

Să reținem de asemenea trei termeni din dezvoltarea (XIII, 3—29) și în locul egalității $q_1 = q_2$ să admitem relația: $\frac{q_1}{q_2} = \frac{V_1}{V_2}$. De această dată se obține, pentru coeficienții de activitate:

$$\ln \gamma_1 = A' Z_2^2 + B' Z_2^3 \qquad \text{(XIII, 3—35)}$$

$$\ln \gamma_2 = \left(A' + \frac{3}{2} B' \frac{V_2}{V_1}\right) Z_1^2 - B' \frac{V_2}{V_1} Z_1^3 \qquad \text{(XIII, 3—36)}$$

în care:

$$A' = V_1(2a_{12} + 6a_{112} - 3a_{122})$$

$$B' = V_2(6a_{122} - 6a_{112})$$

Ecuațiile (XIII, 3—35) și (XIII, 3—36) au fost propuse pentru prima dată de Scatchard și Hamer.

Figura XIII—4 permite o comparație între ecuațiile lui van Laar (1), Margules (2) de gradul trei și Scatchard-Hamer (3). Toate trei conțin cîte doi parametri ajustabili. Ecuația lui Scatchard-Hamer se situează între ecuația lui van Laar și ecuația lui Margules de gradul trei.

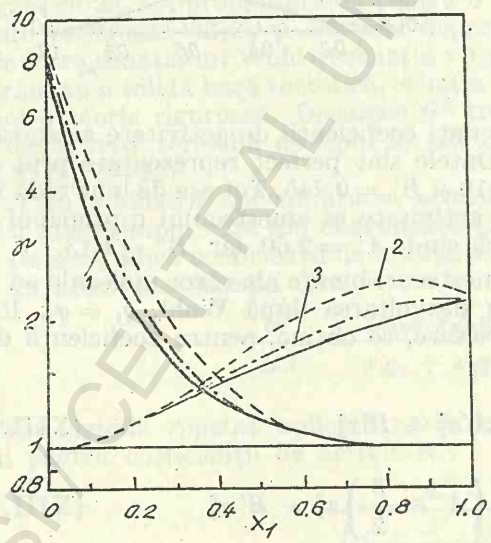


Fig. XIII—4. — Comparație între ecuațiile lui van Laar, Margules și Scatchard-Hamer.

Să încheiem acest paragraf cu aplicarea ecuației lui Gibbs-Duhem la determinarea coeficienților de activitate dintr-un amestec binar de lichide. Pentru entalpia liberă G, ecuația (I, 4—6) devine:

$$\sum x_i \bar{G}_i = 0 \qquad \text{(XIII, 3—37)}$$

iar în raport cu entalpia liberă de exces:

$$\sum x_i \bar{G}_i^E = 0 \qquad \text{(XIII, 3—38)}$$

BCU ASE CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Formînd expresia coeficienţilor de activitate, se obţine:

$$\sum x_i \, \mathrm{d} \ln \gamma_i = 0 \text{ (la } T \text{ şi } P \text{ constante)} \qquad \text{(XIII, 3—39)}$$

Pentru un amestec binar se poate scrie:

$$x_1 \, \mathrm{d} \ln \gamma_1 + x_2 \, \mathrm{d} \ln \gamma_2 = 0 \qquad \text{(XIII, 3—39')}$$

cum însă $x_1 + x_2 = 1$, $\mathrm{d}x_1 = -\mathrm{d}x_2$, această expresie devine:

$$x_1 \frac{\mathrm{d} \ln \gamma_1}{\mathrm{d}x_1} = x_2 \frac{\mathrm{d} \ln \gamma_2}{\mathrm{d}x_2} \qquad \text{(XIII, 3—40)}$$

sau:

$$x_1 \, \mathrm{d} \ln \gamma_1 = - x_2 \, \mathrm{d} \ln \gamma_2$$

de unde:

$$\ln \gamma_2 = - \int_0^{x_2} \frac{x_1}{x_2} \, \mathrm{d} \ln \gamma_1 \qquad \text{(XIII, 3—41)}$$

Rezultă astfel că odată cunoscută dependenţa de compoziţie a unuia din coeficienţii de activitate ai unui component al amestecului, se poate calcula, cu ajutorul ecuaţiei (XIII, 3—41) coeficientul de activitate al celuilalt component. Integrala din (XIII, 3—41) se poate efectua analitic sau grafic, după posibilităţi.

4. MISCIBILITATE PARŢIALĂ

Am considerat mai înainte amestecuri de lichide complet miscibile. Urmează să prezentăm acum, pe scurt, proprietăţile termodinamice ale amestecurilor binare de lichide cu miscibilitate parţială. Comportarea şi clasificarea acestor sisteme au fost descrise anterior[1]. Aici se va insista asupra condiţiilor termodinamice în care ele iau naştere.

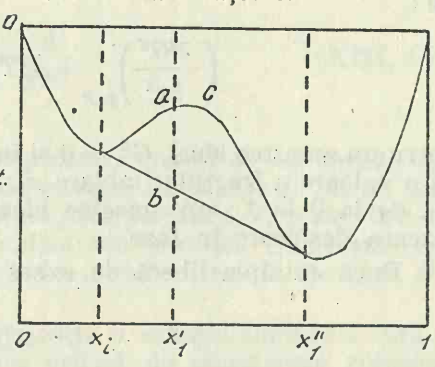


Fig. XIII—5. — Entalpia liberă în funcţie de compoziţia amestecului.

Să considerăm un amestec binar format din lichidele 1 şi 2, a căror entalpie liberă de amestecare, la temperatură constantă, în funcţie de compoziţia amestecului este reprezentată prin curba C: fig. XIII—5.

[1] Vol. II, 1, p. 827—830.

BCU IAŞI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Din figura XIII—5 reiese condiţia de instabilitate a amestecului binar de lichide:

$$\left(\frac{\partial^2 G_{\text{mixt.}}}{\partial x^2}\right)_{T,P} < 0 \quad (x = x_1 \text{ sau } x_2) \qquad \text{(XIII, 4—1)}$$

sau:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mixt.}}}{\partial x^2}\right)_{T,P} < 0 \qquad \text{(XIII, 4—2)}$$

Condiţia analitică corespunde desfacerii amestecului în două faze lichide, în zona dintre x_1' şi x_1'' (curba are concavitatea în jos).
Din ecuaţia (XIII, 2—8) rezultă:

$$G_{\text{mixt.}}^{\text{ideal}} = RT \ (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Entalpia liberă de exces G^E a amestecului în raport cu entalpia unui amestec ideal, este:

$$G^E = G_{\text{mixt.}} - G_{\text{mixt.}}^{\text{ideal}} = G_{\text{mixt.}} - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) - \qquad \text{(XIII, 4—3)}$$

$$- x_1 G_{\text{lichid 1}} - x_2 G_{\text{lichid 2}}$$

Introducînd acest rezultat în (XIII, 4—1) se obţine condiţia de instabilitate:

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x^2}\right)_{T,P} + RT\left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2}\right) < 0 \qquad \text{(XIII, 4—4)}$$

Pentru un amestec ideal, $G^E = 0$ şi inegalitatea nu este satisfăcută pentru nici o valoare a fracţiilor molare x_1, x_2 din întregul lor interval de variaţie, de la 0 la 1: un amestec ideal este totdeauna stabil şi nu poate prezenta desfacere în faze.

Dacă entalpia liberă de exces este dată de (XIII, 3—3):

$$G^E = A x_1 x_2$$

unde constanta A depinde de temperatură, atunci:

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = -2A \qquad \text{(XIII, 4—5)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd acest rezultat în (XIII, 4—4), se obţine condiţia:

$$2A > RT\left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2}\right) = \frac{RT}{x_1 x_2} \qquad \text{(XIII, 4—6)}$$

Cea mai mică valoare a constantei care satisface această inegalitate (pentru $x_1 x_2 = 0{,}25$) este:

$$A = 2RT \qquad \text{(XIII, 4—7)}$$

Deci instabilitatea are loc dacă:

$$\frac{A}{RT} > 2 \qquad \text{(XIII, 4—8)}$$

Ea începe cînd cele două puncte de inflexiune din figura XIII—5 se confundă într-un singur punct, caracterizat prin condiţia:

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x^2}\right)_{T,P} = 0 \qquad \text{(XIII, 4—9)}$$

sau:

$$\left(\frac{\partial^3 G_{\text{mixt.}}}{\partial x^3}\right)_{T,P} = 0 \qquad \text{(XIII, 4—10)}$$

Temperatura T_c, dată de relaţia:

$$T_c = \frac{A}{2R} \qquad \text{(XIII, 4—11)}$$

la care începe instabilitatea este *temperatura critică de amestecare*. Dacă entalpia liberă de exces este dată de ecuaţia lui Margules cu un singur parametru independent de temperatură, temperatura T_c poate fi o temperatură critică de amestecare[1] *maximă* sau *minimă*. Unele amestecuri binare prezintă temperatură critică de amestecare atît maximă cît şi minimă [2].

Dacă entalpia de exces este dată de o ecuaţie simetrică cum este (XIII, 4—7), atunci la temperatura critică de amestecare corespunde compoziţia $x_1 = x_2 = 0{,}5$. Dacă entalpia liberă de exces este dată de o

[1] Vol. II, 1, p. 828—829, figurile XXXV—2, XXXV—3.

[2] Vol. II, 1, p. 830, figura XXXV—4.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

funcţie nesimetrică în raport cu x_1, x_2, coordonatele temperaturii critice nu mai corespund acestei compoziţii[1]).

5. AMESTECURI MULTICOMPONENTE DE LICHIDE

La studiul amestecurilor multicomponente de lichide urmează să se determine entalpia liberă de exces, ca şi la amestecurile binare, din care să se poată deduce coeficienţii de activitate şi activităţile componentelor. În expresiile funcţiilor de exces ale acestor sisteme intervin mai multe constante, dintre care unele pot fi evaluate din studiul amestecurilor binare. O mare înlesnire ar aduce, firește, posibilitatea de a determina toate aceste constante din date provenite de la sistemele binare aferente. O asemenea cerinţă îndeplineşte, de exemplu, ecuaţia lui Wilson pentru amestecurile multicomponente de lichide.

Ecuaţia lui Wilson pentru un număr de m componente :

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_{i=1}^{m} x_i \ln \sum_{j=1}^{m} (x_j \Lambda_{ij}) \qquad \text{(XIII, 5—1)}$$

unde :

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} e^{-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}} \qquad \text{(XIII, 5—2)}$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{V_i}{V_j} e^{-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{jj}}{RT}} \qquad \text{(XIII, 5—3)}$$

constituie o generalizare a ecuaţiei (XIII, 3—17). Coeficientul de activitate γ_k al componentului k este dat de expresia :

$$\ln \gamma_k = -\ln \sum_{j=1}^{m} (x_i \Lambda_{kj}) + 1 - \sum \frac{x_j \Lambda_{ik}}{x_j \Lambda_{ij}} \qquad \text{(XIII, 5—4)}$$

În această expresie figurează numai parametrii care pot fi obţinuţi de la amestecurile binare. Pentru fiecare binar posibil din amestecul multicomponent sînt necesari doi parametri.

Spre exemplu, pentru amestecul acetonă (1) + acetat de metil (2) + metanol (3), sînt valabili, la 50°C, următorii parametri :

$$\Lambda_{12} = 0{,}5781 \qquad \Lambda_{23} = 0{,}6370 \qquad \Lambda_{13} = 0{,}6917$$

$$\Lambda_{21} = 1{,}3654 \qquad \Lambda_{32} = 0{,}4870 \qquad \Lambda_{31} = 0{,}7681$$

Pentru o varietate de amestecuri ternare de lichide, ecuaţia (XIII, 5—4) duce la rezultate exacte.

---

[1]) Pentru alte consideraţii asupra amestecurilor lichid-lichid : J. M. Prausnitz, op. cit., p. 240—243 şi 437.

O altă ecuaţie pentru entalpia liberă de exces a amestecurilor multicomponente de lichide este ecuaţia lui Wohl care pentru amestecuri ternare devine:

$$\frac{G^E}{RT(x_1q_1 + x_2q_2 + x_3q_3)} = 2a_{12}Z_1Z_2 + 2a_{13}Z_1Z_3 + 2a_{23}Z_2Z_3 + \\ + 3a_{112}Z_1^2Z_2 + 3a_{122}Z_1Z_2^2 + 3a_{113}Z_1^2Z_3 + \\ + 3a_{133}Z_1Z_3^2 + 3a_{223}Z_2^2Z_3 + 3a_{233}Z_2Z_3^2 + \\ + 6a_{123}Z_1Z_2Z_3 + \ldots \qquad \text{(XIII, 5—5)}$$

Într-un caz simplu în care cele 3 componente au dimensiuni şi proprietăţi chimice asemănătoare, $q_1 = q_2 = q_3$; neglijînd termenii referitori la interacţiile dintre 3 particule, ecuaţia ia forma simplă:

$$\frac{G^E}{RT} = 2qa_{12}x_1x_2 + 2qa_{13}x_1x_3 + 2qa_{23}x_2x_3 \qquad \text{(XIII, 5—6)}$$

Prin diferenţiere după metoda cunoscută se obţin coeficienţii de activitate:

$$\ln \gamma_1 = A_{12}x_2^2 + A_{13}x_3^2 + (A_{12} + A_{13} - A_{23})x_2x_3 \qquad \text{(XIII, 5—7)}$$

$$\ln \gamma_2 = A_{12}x_1^2 + A_{23}x_3^2 + (A_{12} + A_{23} - A_{13})x_1x_3 \qquad \text{(XIII, 5—8)}$$

$$\ln \gamma_3 = A_{13}x_1^2 + A_{23}x_2^2 + (A_{13} + A_{23} - A_{12})x_1x_2 \qquad \text{(XIII, 5—9)}$$

unde $A_{12} = 2q\,a_{12}$, $A_{13} = 2\,q\,a_{13}$, $A_{23} = 2\,q\,a_{23}$. Toate constantele din aceste ultime ecuaţii pot fi obţinute din date de la amestecurile binare, fără ipoteze adiţionale. Constanta $2q\,a_{12}$ poate fi dedusă din date privitoare la amestecul binar 1 — 2, constantele $2q\,q_{13}$ şi $2q\,a_{23}$, din datele amestecurilor binare 1 — 3 şi 2 — 3.

Un model mai adecvat pentru amestecul ternar de lichide se obţine reţinînd din dezvoltare tot numai primii trei termeni dar fără a presupune egalitate între q_1, q_2, q_3. Calculele şi expresiile obţinute sînt însă mai complicate[1].

Ecuaţia lui Margules, de gradul trei, poate fi de asemenea extinsă la amestecuri ternare de lichide după metoda lui Wohl dar în acest caz nu toate constantele pot fi determinate cu ajutorul datelor privitoare la amestecurile binare, fără ipoteze suplimentare. Astfel, presupunînd din nou $q_1 = q_2 = q_3$, să reţinem din dezvoltarea (XIII, 5—5) pînă la

[1] J. M. Prausnitz, op. cit., p. 245.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

termenii referitori la interacţiile dintre trei particule. Atunci energia liberă de exces G^E devine:

$$\frac{G^E}{RT} = 2q\,a_{12}x_1x_2 + 2q\,a_{13}x_1x_3 + 2qa_{23}\,x_2x_3 + 3q\,a_{112}x_1^2\,x_2 +$$

$$+ 3q\,a_{122}x_1x_2^2 + 3q\,a_{113}x_1^2x_3 + 3q\,a_{133}\,x_1\,x_3^2 +$$

$$+ 3q\,a_{223}\,x_2^2\,x_3 + 3q\,a_{233}x_2x_3^2 + 6q\,a_{123}x_1x_2x_3 \qquad \text{(XIII, 5—10)}$$

Constantele din această ecuaţie pot fi obţinute din date referitoare la amestecurile binare cu excepţia ultimei, $q\,a_{123}$. Este o constantă ternară care nu poate fi obţinută decît din date ternare.

Coeficientul de activitate pentru componentul 1 este dat de expresia:

$$\ln \gamma_1 = A_{12}x_2^2(1 - 2x_1) + 2A_{21}x_1x_2(1 - x_1) + A_{13}x_2^2(1 - 2x_1) +$$

$$+ 2A_{31}x_1x_3(1 - x_1) - 2A_{23}x_2x_3^2 - 2A_{32}x_2^2x_3 +$$

$$+ \left[\frac{1}{2}(A_{12} + A_{21} + A_{13} + A_{32}) - Q\right](x_2x_3 - 2x_1x_2x_3)$$

(XIII, 5—11)

în care:

$$A_{12} = q(2a_{12} + 3a_{122}) \qquad A_{31} = q(2a_{13} + 3a_{113})$$

$$A_{21} = q(2a_{12} + 3a_{112}) \qquad A_{23} = q(2a_{23} + 3a_{233})$$

$$A_{13} = q(2a_{13} + 3a_{133}) \qquad A_{32} = q(2a_{23} + 3a_{223})$$

$$Q = \frac{3q}{2}[a_{122} + a_{112} + a_{133} + a_{113} + a_{223} + 4a_{123}]$$

Constantele de forma A_{ij} pot fi determinate din date referitoare la amestecuri binare pe cînd Q, care este funcţie de a_{123}, implică date despre amestecuri ternare.

Expresia $\ln \gamma_2$ se poate deduce înlocuind în (XIII, 5—11), indicele 1 prin 2, 2 prin 3 şi 3 prin 1 iar $\ln \gamma_3$, înlocuind 3 prin 2, 2 prin 1 şi 3 prin 2.

În tabloul XIII—2 sînt date constantele din ecuaţia lui Margules de gradul trei pentru trei amestecuri ternare de o pronunţată neidealitate.

În primul amestec, datele ternare pot fi obţinute din amestecurile binare ($Q = 0$). În al doilea amestec, Q are valoare redusă şi neglijarea sa nu afectează prin erori sensibile coeficienţii de activitate. În al treilea amestec însă, Q este de acelaşi ordin de mărime ca şi constantele A_{ij} şi nu mai poate fi neglijat.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin extinderea ecuaţiei (XIII, 5—6) la amestecuri conţinînd un număr oarecare de componente se obţin expresii în care toate constantele pot fi deduse din date referitoare la amestecuri binare, pe cînd extin-

TABLOUL XIII—2

Constantele din ecuaţia lui margules pentru trei amestecuri ternare

Amestecul	Constante Margules
Acetonă(1) + acetat de metil(2) + metanol (3)	$A_{12}=0,149$ $A_{21}=0,115$ $A_{13}=0,701$ $A_{31}=0,519$ $A_{23}=1,07$ $A_{32}=1,02$ $Q=0$
Acetonă(1) + cloroform(2) + metanol (3)	$A_{12}=0,83$ $A_{21}=-0,69$ $A_{13}=0,701$ $A_{31}=0,519$ $A_{23}=0,715$ $A_{32}=1,80$ $Q=-0,368$
Acetonă(1) + tetraclorură de carbon(2) +metanol (3)	$A_{12}=0,715$ $A_{21}=0,945$ $A_{13}=0,701$ $A_{31}=0,519$ $A_{23}=1,76$ $A_{32}=2,52$ $Q=1,15$

derea ecuaţiei (XIII, 5—10) implică date privind toate sistemele ternare, în afară de cele ce privesc sistemele binare corespunzătoare[1].

6. MODELE RETICULARE ÎN AMESTECURILE DE LICHIDE

Premisele modelului reticular al amestecurilor de lichide au fost expuse anterior [2], urmate de unele funcţii termodinamice ale acestor amestecuri. Aici vor fi prezentate unele recapitulări şi completări.

Admiţînd o distribuţie haotică a moleculelor din cele două componente dintr-un amestec binar (aproximaţia zero) se poate deduce pentru energia liberă de amestecare[3] expresia:

$$\Delta F_m = NkT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + z\,N\,x_1x_2w \qquad \text{(XIII, 6—1)}$$

n care z reprezintă numărul de molecule imediat vecine unei molecule date, numit în general, *indice de coordinaţie* iar w este dat de relaţia:

$$w = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \qquad \text{(XIII, 6—2)}$$

[1] Pentru unele rezultate privind amestecuri ternare de lichide: S. Sternberg, F. Danes op. cit., p. 321—326.

[2] Vol. II, 1, p. 867.

[3] Vol. II, 1 p. 874, ecuaţia (XXXIX, 3—4).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ε_{AA} şi ε_{BB} fiind energia de interacţie dintre două molecule identice AA sau BB imediat vecine iar ε_{AB}, energia de interacţie dintre moleculele diferite AB, de asemenea imediat vecine. Entropia de amestecare este:

$$\Delta S_m = -Nk(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \qquad \text{(XIII, 6—3)}$$

ca şi pentru amestecurile ideale. Energia totală de amestecare ΔE_m devine:

$$\Delta E_m = zN\, x_1 x_2 w \qquad \text{(XIII, 6—4)}$$

Ea poate fi pozitivă sau negativă, după semnul mărimii w. Raportul

$$\frac{\Delta E_m}{x_1 x_2} \qquad \text{(XIII, 6—5)}$$

trebuie să păstreze o valoare constantă, ceea ce experienţa verifică [1].

Produsul zNx_1x_2w reprezentînd abaterea de la idealitate, putem scrie:

$$zNx_1x_2w = N\,k\,T(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \qquad \text{(XIII, 6—6)}$$

Introducînd acest rezultat în (XIII, 6—1) se obţine:

$$\Delta F_m = N\,k\,T(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) \qquad \text{(XIII, 6—7)}$$

expresie care diferă de (XIII, 2—8) prin înlocuirea fracţiilor molare de sub logaritm prin activităţile corespunzătoare.

La deducerea entropiei de amestecare s-a presupus că parametrul w este independent de temperatură. În caz contrar, energia de amestecare devine:

$$\Delta E_m = Nz\left(w - T\frac{\partial w}{\partial T}\right) x_1 x_2 \qquad \text{(XIII, 6—8)}$$

Experienţa arată că atunci cînd w este pozitiv, $\frac{\partial w}{\partial T}$ este negativ; căldura de amestecare este pozitivă.

În ciuda multelor premise simplificatoare puse la baza teoriei, ea duce la valori teoretice concordante cu experienţa pentru căldura de amestecare şi coeficienţii de activitate ai componentelor din amestec. Distribuţia haotică a particulelor nu este totuşi corectă. Numai la temperaturi foarte ridicate, la care agitaţia termică este intensă, distribuţia particulelor se apropie de distribuţia haotică. Îmbunătăţirea teoriei în *aproximaţia întîia* sau *cvasichimică* a fost schiţată anterior [2] şi nu va fi reluată aici. Menţionăm numai expresiile coeficienţilor de activitate rezultaţi:

$$\gamma_1 = \left(\frac{\beta + 1 - 2x}{(1-x)(\beta+1)}\right)^{\frac{1}{2z}}, \quad \gamma_2 = \left(\frac{\beta - 1 + 2x}{x(\beta+1)}\right)^{\frac{1}{2z}} \qquad \text{(XIII, 6—9)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 876, tabloul XXXIX—1.
[2] Vol. II, 1, p. 872—880.

în care $x(1-x) = x_1x_2$ iar β poate fi evaluat din relaţia :

$$\beta = 1 + 4x(1-x)\frac{w}{zkT} \qquad \text{(XIII, 6—10)}$$

w din (XIII, 6—9) a fost înlocuit aici prin $\frac{w}{z}$.

Anterior [1] a fost tratată de asemenea miscibilitatea parţială, din care reţinem doar expresia temperaturii critice de dizolvare la care se ajunge :

$$T_c = \frac{zNw}{2R} \qquad \text{(XIII, 6—11)}$$

Comparînd-o cu (XIII, 4—11) reiese semnificarea fizică a constantei A.

7. AMESTECURI REGULARE

Amestecurile regulare sînt amestecuri parţial ideale care îndeplinesc condiţiile :

$$\Delta H_m = H^E \neq 0, \quad \Delta S_m = S^E = 0 \qquad \text{(XIII, 7—1)}$$

Deci, totodată :

$$G^E = H^E \qquad \text{(XIII, 7—2)}$$

Cum pentru lichide nu există diferenţă sensibilă între H^E şi E^E, din ecuaţia (XIII, 6—4) rezultă :

$$G^E = z\,N\,x_1x_2w \qquad \text{(XIII, 7—3)}$$

Derivînd după metoda aplicată ecuaţiei (XIII, 3—3), se obţin coeficienţii de activitate ai componentelor :

$$\ln \gamma_1 = \frac{zNw}{RT}x_2^2 \qquad \text{(XIII, —4)}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{zNw}{RT}x_1^2 \qquad \text{(XIII, 7—5)}$$

Aceste rezultate au forma din ecuaţia lui Margules de gradul 2 dar parametrul w nu mai este o constantă empirică ci are semnificare fizică determinată.

Ca exemple de amestecuri lichide regulare menţionăm sistemele : benzen + tetraclorura de carbon, Pb(l) + Cd(l), Cd(l) + Sn(l), Zn(l) + + Cd(l) şi altele. Unele amestecuri binare de lichidè ionice cum sînt AgX(l) + MeX(l), (X = halogen, Me = metal alcalin) se comportă ca amestecuri aproape regulare[2].

Guggenheim a introdus noţiunea şi denumirea de amestecuri „*strict regulare*" : Sînt amestecurile care îndeplinesc condiţiile întrunite de amestecurile ideale, pentru care însă parametrul w este diferit de zero. Numărul lor este redus [3].

---

[1] Vol. II, 1, p. 881—883.

[2] S. Sternberg, F. Daneş, op. cit., p. 318.

[3] Pentru alte date privind soluţii regulare : „M.T.P. Review of Science 10. Thermochemistry and Thermodinamics", London, Baltimore, 1972, p. 121, cap. 5 întocmit de M. V. Kehiaian. Capitolul conţine date şi indicaţii bibliografice pînă în 1971.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B. SISTEME ETEROGENE

În sistemele eterogene coexistă mai multe *faze*, formate dintr-una sau mai multe specii chimice constituente, numite *componente*. Noțiunile de fază și component au fost introduse și definite anterior [1], unde s-a menționat și diferența dintre component și specie chimică.

Echilibrul termodinamic dintre faze are nu numai o importanță științifică pentru sistemele fizice și biologice ci și pentru sistemele chimice industriale, pentru ingineria chimică. Numeroase operații din industria chimică ca absorbția, extracția, distilarea..., se bazează pe echilibre de fază, a căror cunoaștere este necesară pentru execuția lor eficientă.

[1] Cap. I, 1, și p. 143.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XIV

TEORIA GENERALĂ A ECHILIBRELOR DE FAZĂ: REGULA FAZELOR

După prezentarea proprietăţilor generale ale sistemelor eterogene închise, urmează demonstraţia şi enunţul regulii fazelor.

1. SISTEM ETEROGEN ÎNCHIS

Un sistem eterogen *închis* este format din două sau mai multe faze, care comunică între ele în interiorul sistemului. Echilibrul de fază se stabileşte prin transfer de masă şi de căldură între faze. Din cele patru ecuaţii (VIII, 2—8) considerate de Gibbs ca fundamentale, rezultă următoarele ecuaţii generale de echilibru:

$$(\mathrm{d}E)_{S,V} = 0 \qquad (\mathrm{d}F)_{T,V} = 0$$

$$(\mathrm{d}H)_{S,P} = 0 \qquad (\mathrm{d}G)_{T,P} = 0$$

Ele conţin funcţiile termodinamice extensive, E, H, F, G. Criterii mai adecvate de echilibru se pot obţine însă în raport cu mărimile intensive T, P şi μ_i.

Pentru a se stabili echilibrul termic şi mecanic în sistem, precum şi echilibrul de repartiţie al componenţilor între faze, este necesar ca în întregul sistem eterogen, temperatura, presiunea şi potenţialul chimic μ_i să păstreze valori constante. Demonstraţia acestei condiţii a fost adusă de Gibbs utilizînd funcţia E ca punct de plecare iar drept criteriu de echilibru ecuaţia:

$$(\mathrm{d}E)_{S,V} = 0 \qquad \text{(XIV, 1—1)}$$

Această demonstraţie va fi schiţată în cele ce urmează.

Pentru un sistem multifazic, diferenţiala totală $\mathrm{d}E$ poate fi scrisă sub forma:

$$\mathrm{d}E = \sum_{\alpha} T^{(\alpha)}\,\mathrm{d}S^{(\alpha)} - \sum_{\alpha} P^{(\alpha)}\,\mathrm{d}V^{(\alpha)} + \sum_{\alpha}\sum_{i} \mu_i^{(\alpha)}\mathrm{d}n_i^{(\alpha)} \qquad \text{(XIV, 1—2)}$$

însumarea extinzîndu-se la toate fazele din sistem. Indicele de fază α ia valori de la 1 la φ iar indicele componentului i poate lua valori de la 1 la m. Dezvoltînd această expresie, se obţine:

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}E = {} & T^{(1)}\mathrm{d}S^{(1)} - P^{(1)}\mathrm{d}V^{(1)} + \mu_1^{(1)}\mathrm{d}n_1^{(1)} + \ldots + \mu_m^{(1)}\,\mathrm{d}n_m^{(1)} + \\
& + T^{(2)}\,\mathrm{d}S^{(2)} - P^{(2)}\,\mathrm{d}V^{(2)} + \mu_1^{(2)}\,\mathrm{d}n_1^{(2)} + \ldots + \mu_m^{(2)}\,\mathrm{d}n_m^{(2)} + \\
& \quad\vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad \text{(XIV, 1—3)} \\
& + T^{(\varphi)}\,\mathrm{d}S^{(\varphi)} - P^{(\varphi)}\,\mathrm{d}V^{(\varphi)} + \mu_1^{(\varphi)}\,\mathrm{d}n_1^{(\varphi)} + \ldots + \mu_m^{(\varphi)}\,\mathrm{d}n_m^{(\varphi)}
\end{aligned}$$

BCU AUTONOMA UNIVERSITY LIBRARY

Variațiile individuale $dS^{(1)} \dots dS^{(\varphi)}$, $dV^{(1)} \dots dV^{(\varphi)}$ sînt supuse condițiilor :

$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} + \dots + dS^{(\varphi)} = 0 \qquad \text{(XIV, 1—4)}$$

$$dV = dV^{(1)} + dV^{(2)} + \dots + dV^{(\varphi)} = 0 \qquad \text{(XIV, 1—5)}$$

$$\sum_{\alpha} dn_i^{(\alpha)} = dn_i^{(1)} + dn_i^{(2)} + \dots + dn_i^{(\varphi)} = 0, \; i = 1, 2, \dots, m \qquad \text{(XIV, 1—6)}$$

deoarece sistemul evoluează la volum total, entropie totală și număr total de moli din fiecare component, constante. Eliminînd diferențialele $dS^{(1)}$, $dV^{(1)}$ și $dn^{(1)}$, rezultă expresia :

$$\begin{aligned} dE = {} & (T^{(2)} - T^{(1)})\, dS^{(2)} - (P^{(2)} - P^{(1)})\, dV^{(2)} + \\ & + (\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)})\, dn_1^{(2)} + \dots + (\mu_m^{(2)} - \mu_m^{(1)})\, dn_m^{(2)} + \\ & + (T^{(3)} - T^{(1)})\, dS^{(3)} - (P^{(3)} - P^{(1)})\, dV^{(3)} + (\mu_1^{(3)} - \mu_1^{(1)})\, dn_1^{(3)} + \dots + (\mu_m^{(3)} - \mu_m^{(1)})\, dn_m^{(3)} + \\ & \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \\ & + (T^{(\varphi)} - T^{(1)})\, dS^{(\varphi)} - (P^{(\varphi)} - P^{(1)})\, dV^{(\varphi)} - (\mu_1^{(\varphi)} - \mu_1^{(1)})\, dn_1^{(\varphi)} + \dots + (\mu_m^{(\varphi)} - \mu_m^{(1)})\, dn_m^{(\varphi)} \end{aligned} \qquad \text{(XIV, 1—7)}$$

Variațiile $dS^{(2)} \dots dV^{(2)} \dots dn_1^{(2)}$, $dn_2^{(3)} \dots$ sînt variabile independente, condițiile de mai înainte fiind utilizate pentru a elimina variațiile dS_1, dV_1 și toate $dn_i^{(1)}$.

La echilibru, în sistemul eterogen închis $dE = 0$, urmînd :

$$\frac{\partial E}{\partial S^{(2)}} = 0, \frac{\partial E}{\partial V^{(2)}} = 0, \frac{\partial E}{\partial n_1^{(2)}} = 0, \frac{\partial E}{\partial n_2^{(2)}} = 0 \dots \qquad \text{(XIV, 1—8)}$$

Deci : $T^{(2)} - T^{(1)} = 0 \dots$ sau :

$$T^{(2)} = T^{(1)}, \; T^{(3)} = T^{(1)} \dots \text{adică} \; T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} = \dots = T^{(\varphi)} = \text{const.} \qquad \text{(XIV, 1—9)}$$

În același fel rezultă :

$$P^{(2)} = P^{(1)}, P^{(3)} = P^{(1)} \dots \text{adică} \; P^{(1)} = P^{(2)} = P^{(3)} = \dots = P^{(\varphi)} = \text{const.} \qquad \text{(XIV, 1—10)}$$

$$\begin{aligned} & \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(1)}, \; \mu_1^{(3)} = \mu_1^{(1)} \dots \text{adică} \; \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)} = \text{const.} \\ & \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(1)}, \; \mu_2^{(3)} = \mu_2^{(1)} \dots \text{adică} \; \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \dots = \mu_2^{(\varphi)} = \text{const.} \\ & \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \\ & \mu_m^{(2)} = \mu_m^{(1)}, \; \mu_m^{(3)} = \mu_m^{(1)} \dots \text{adică} \; \mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \mu_m^{(3)} = \dots = \mu_m^{(\varphi)} = \text{const.} \end{aligned} \qquad \text{(XIV, 1—11)}$$

Cele trei variabile intensive au deci valori constante în toată întinderea sistemului eterogen.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. REGULA FAZELOR

Starea fiecărei faze este determinată prin presiune, temperatură și potențialele μ_i ale celor m componente. În ecuația (XIV, 1—3) există astfel $\varphi(m+2)$ variabile. Aceste $\varphi(m+2)$ variabile care caracterizează sistemul pot fi reduse la $\varphi(m+1)$. În adevăr, conform ecuației (VIII, 2—3):

$$dE = T\,dS - P\,dV + \sum \mu_i\,dn_i \qquad \text{(VIII, 2—3)}$$

Integrînd între $E = S = V = n_1 = \ldots = n_m = 0$ și E, S, V, $n_1 \ldots n_m$, rezultă:

$$E = TS - PV + \sum \mu_i n_i \qquad \text{(XIV, 2—1)}$$

Diferențiind, pentru a găsi o expresie generală a variației dE, se obține:

$$dE = T\,dS + S\,dT - P\,dV - V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i + \sum_i n_i\,d\mu_i \qquad \text{(XIV, 2—2)}$$

Comparînd (VIII, 2—3) și (XIV, 2—2), rezultă:

$$S\,dT - V\,dP + \sum_i n_i\,d\mu_i = 0 \qquad \text{(XIV, 2—3)}$$

Este ecuația lui Gibbs-Duhem care constituie o nouă relație între T, P și μ_i, ceea ce reduce numărul variabilelor care caracterizează sistemul la $\varphi(m+1)$.

Ecuațiile (XIV, 1—4) — (XIV, 1—6) exprimă $m+2$ condiții și rămîn astfel $\varphi(m+2) - (m+2) = (\varphi - 1)(m+2)$ *variabile independente*. Diferența dintre numărul variabilelor $\varphi(m+1)$ care caracterizează starea sistemului și numărul variabilelor independente $(\varphi - 1)(m+2)$ constituie *gradul de libertate* sau *varianța* F a sistemului:

$$F = \varphi(m+1) - (\varphi - 1)(m+2) = m - \varphi + 2 \qquad \text{(XIV, 2—4)}$$

sau:

$$F + \varphi = m + 2 \qquad \text{(XIV, 2—5)}$$

Suma dintre numărul gradelor de libertate și al fazelor dintr-un sistem eterogen depășește cu 2 numărul componentelor sistemului. Acest rezultat formează *regula fazelor* a lui Gibbs.

În demonstrația adoptată mai înainte s-a presupus că între componentele sistemului nu au loc reacții chimice. În prezența a r reacții chimice, gradul de libertate al sistemului se obține scăzînd din numărul total al variabilelor nu numai numărul variabilelor independente ci și numărul r al reacțiilor chimice independente care exprimă r condiții de echilibru, de forma $\sum \nu_i \mu_i = 0$, fiecare. În consecință:

$$F = \varphi(m+1) - (\varphi - 1)\,(m+2) - r = m - r - \varphi + 2 \qquad \text{(XIV, 2—6)}$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau :

$$F + \varphi = m - r + 2 \qquad \text{(XIV, 2—7)}$$

Diferența $m - r$ a luat locul numărului componentelor m din sistemul în care reacțiile chimice lipsesc. Cele două expresii ale regulii fazelor, (XIV, 2—5) și (XIV, 2—7) devin formal identice dacă numărul componentelor sistemului c se definește prin relația :

$$c = m - r \qquad \text{(XIV, 2—8)}$$

În regula fazelor, numărul real al componentelor devine egal cu numărul speciilor chimice, minus numărul reacțiilor chimice independente între ele.

Pentru studiul termodinamic al sistemelor eterogene, acestea vor fi clasificate după numărul componentelor : vom avea astfel de deosebit sisteme monocomponente (unicomponente), bicomponente, ..., multicomponente. Vom începe, evident cu primele, care sînt și cele mai simple.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ECHILIBRE DE FAZĂ ÎN SISTEME MONOCOMPONENTE

1. GENERALITĂȚI

Pentru un sistem format dintr-un singur component, $F + \varphi = 3$, pot fi deosebite următoarele cazuri :

a) $\varphi = 1$, sistemul constă dintr-o singură fază (solidă, lichidă sau gazoasă). Atunci $F = 2$ și sistemul dispune de două grade de libertate : este *divariant*. Între anumite limite atît temperatura cît și presiunea pot fi fixate în mod arbitrar. Într-o diagramă P, T, sistemul poate fi reprezentat prin oricare punct din aria limitată de axele P, T.

b) $\varphi = 2$, sistemul este format din două faze (lichid-vapori, solid-vapori, solid-lichid). În acest caz $F = 1$ și sistemul are un singur grad de libertate : este *univariant*. O singură variabilă termodinamică poate fi stabilită arbitrar (fie temperatura, fie presiunea), cealaltă devenind o funcție determinată de prima.

Alegînd, în sistemul lichid-vapori, temperatura ca variabilă independentă, se obține, în diagrama P, T, curba tensiunii de vapori a lichidului : fig. XV—1. Punctele reprezentative ale celor două faze în echilibru se așează pe această curbă. O curbă similară se obține pentru tensiunea de sublimare a sistemului solid-gaz.

c) $\varphi = 3$. Dacă în sistem coexistă trei faze (solidă, lichidă și vapori sau stările alotrope ale unui corp și vaporii săi), $F = 0$: sistemul este *invariant*. Echilibrul de fază se instituie la o valoare determinată atît a presiunii cît și a temperaturii, care constituie *punctul triplu*. Pentru apă,

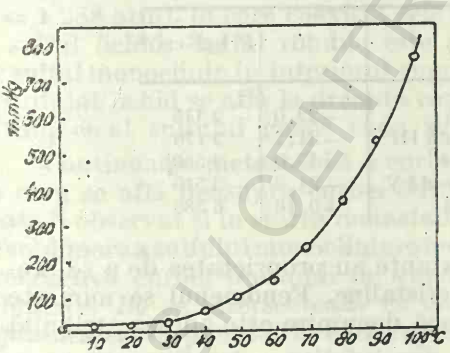


Fig. XV—1. — Curba tensiunii de vapori a apei în funcție de temperatură.

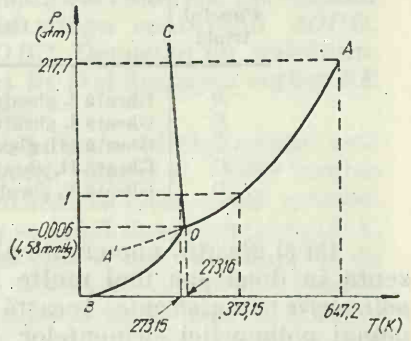


Fig. XV—2. — Punctul triplu al apei.

cele trei faze (solidă, lichidă, vapori) coexistă la 0,076°C, sub presiunea de 4,6 mm col. Hg. Cele trei curbe care se intersectează în punctul triplu sînt : curba tensiunii de vapori a gheții, a apei lichide și a sistemului gheață-apă : fig. XV—2. Ultima este aproape verticală. OA este curba tensiunii

de vapori a apei, care începe în punctul triplu și sfîrșește în punctul critic, la $T = 647{,}2$ K și $P = 217{,}7$ atm. OB reprezintă curba tensiunii de vapori a fazei solide a apei (a gheții). Echilibrul apă-gheață este redat prin curba OC. Porțiunea de curbă OA' reprezintă stări metastabile ale apei subrăcită.

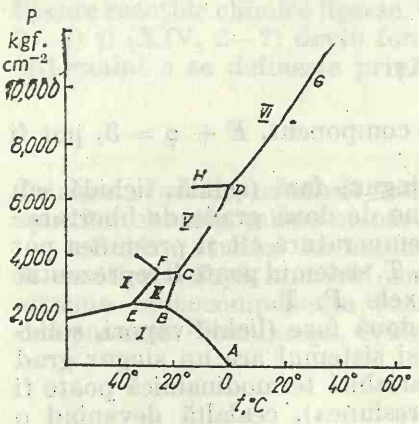


Fig. XV—3. — Echilibru de fază al apei la presiuni mari.

Pe această porțiune de curbă, tensiunea de vapori este superioară tensiunii de vapori a fazei solide stabile.

Aspecte interesante apar cînd se aplică presiuni cu mult mai mari decît cea de la punctul triplu normal. În figura XV—3 este redată diagrama de fază pînă la presiuni de peste 10 000 kgf·cm^{-2}. Punctul triplu obișnuit este în A. Curba de fuziune a gheții este AB. În afară de gheața comună I, Tammann[1] și Bridgmann[2] au descris diferite alte specii de gheață, II—VII, dintre care condițiile de stabilitate pentru gheața IV, par a nu fi clarificate. Gheața VII lipsește din figură. Domeniile de stabilitate pentru gheața II—VI apar din figură. BC, CD, DG sînt curbele de fuziune ale speciilor III, V, VI; la dreapta lor se află domeniul de stabilitate al apei lichide. Domeniul de stabilitate al gheții III este mărginit de curba de echilibru. Punctele triple B, E, C, F și D sînt redate în tabloul XV—1.

TABLOUL XV—1

Punctele triple ale diferitelor specii de gheață

Punctul triplu	Fazele	t, °C	P, kgf·cm^{-2}
B	Gheață I, gheață III, apă	−22,0	2 115
E	Gheață I, gheață II, gheață III	−34,7	2 170
C	Gheață III, gheață V, apă	−17,0	3 530
F	Gheață II, gheață III, gheață V	−24,3	3 510
D	Gheață V, gheață VI, apă	+0,16	6 380

Ca și gheața, numeroase alte substanțe au proprietatea de a se prezenta în două sau mai multe forme cristaline. Fenomenul se numește *polimorfie* sau *alotropie*. Această din urmă denumire este adesea atribuită numai polimorfiei elementelor.

Ca exemplu de echilibru între formele alotrope ale unui element vom considera echilibrul de fază între sulful rombic și sulful monoclinic.

---

[1] G. Tammann, *Ann. Phys.* (3), **63**, 564 (1899); (4), **2**, 1 și 424 (1900); *Z. phys. Chem.*, **72**, 609 (1910); **84**, 257 (1913); **88**, 5, 13 (1914).

[2] P. W. Bridgmann, *Z. anorg. Chem.*, **77**, 377 (1912); *Proc. Nat. Ac. Sci.*, **47**, 411 (1912); *Z. phys. Chem*, 86, 513 (1914).

În figura XV—4 este reprezentată diagrama de stare a sulfului[1]. *AO* reprezintă curba de sublimare a sulfului rombic iar *OB* a sulfului monoclinic. În punctul *O* ($t = 95{,}5°C$) tensiunile de vapori ale ambelor modificări sînt egale. Este temperatura de transformare a celor două modificări sub tensiunea lor comună de vapori. În punctul *O* coexistă în echilibru cele două

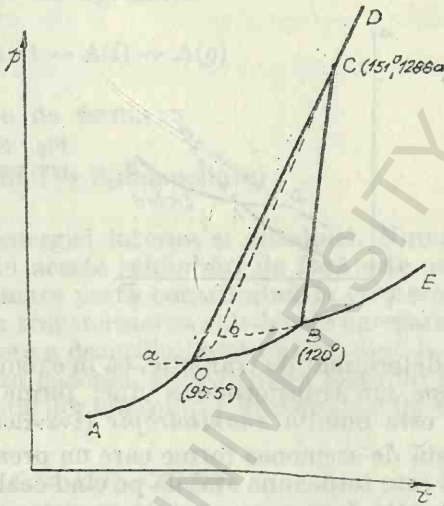


Fig. XV — 4. — Diagrama de stare a sulfului.

modificări ale sulfului și vaporii lor: *O* este un punct triplu. În *B*, ($t = 120°C$) sulful monoclinic se topește. Și *B* este un punct triplu, în care sulful monoclinic coexistă cu faza lichidă și gazoasă. *OD* reprezintă curba de transformare a sulfului rombic în sulf monoclinic, temperatură care se ridică cu creșterea presiunii. *BC* este curba de topire a sulfului monoclinic. *OD* și *BC* se intersectează în punctul triplu *C*($t = 151°C$ iar $P = 1\,288$ atm), în care coexistă cele două modificări alotrope ale sulfului și sulful lichid. Sulful rombic este stabil în stînga conturului *AOCD*, iar sulful monoclinic în interiorul suprafeței *OBC*. Domeniul de stabilitate al sulfului lichid se află la dreapta conturului *BCD* și deasupra curbei *BE* în timp ce al sulfului gazos cade sub *AOBE*.

Continuarea metastabilă a curbei de sublimare a sulfului rombic este *Ob* care se află deasupra curbei *OB*. În condiții adecvate, sulful rombic poate fi observat și în starea metastabilă. Continuarea metastabilă a curbei de sublimare a sulfului monoclinic este *Oa* care se așază deasupra curbei *OA*. Prelungirea curbei tensiunii de vapori a sulfului lichid, în domeniul de subrăcire, *Bb* se intersectează cu curba de sublimare a sulfului rombic supraîncălzit în punctul *b*, care reprezintă punctul metastabil de fuziune al acestei modificări a sulfului sub propria tensiune de vapori: *b* este un punct triplu metastabil ($t = 115°C$), *bC* reprezintă curba metastabilă de fuziune a sulfului rombic. Ea trece prin punctul triplu *C*, pentru a trece în continuare în *CD*, care reprezintă curba de topire a sulfului rombic stabil.

[1] G. Tammann, *Ann. Phys. (3)*, **68**, 663 (1899).

Punctul triplu *O* este un punct de tranziție în care cele două forme alotrope ale sulfului coexistă în echilibru : S(rombic) ⇄ S (monoclinic). La temperatură inferioară (sub 95,5°) sulful monoclinic se transformă în sulf rombic ; la temperatură superioară are loc procesul invers și sulful rombic se transformă în sulf monoclinic. Formele alotrope care prezintă

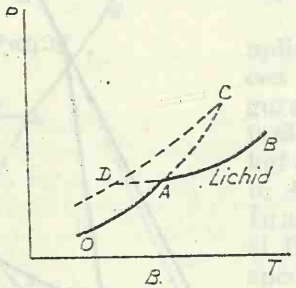


Fig. XV—5. — Comportarea unei substanțe monotrope.

un punct determinat de tranziție, ca în exemplul sulfului, se numesc forme *enantiotrope* iar transformarea unei forme în alta, la temperatura de tranziție, este numită *enantiotropie* (ἐναντιος, opus).

Există de asemenea forme care nu prezintă temperatură de tranziție ci o formă este totdeauna stabilă pe cînd cealaltă este nestabilă sau metastabilă. Aceste forme se numesc *monotrope* iar fenomenul, *monotropie*. În figura XV—5 este schițată comportarea unei substanțe monotrope. *A* este punctul de topire al formei stabile, *D* al formei metastabile iar *C* punctul „imaginar" de tranziție, care se află în regiunea metastabilă. La o răcire rapidă, lichidul poate fi subrăcit și depășind punctul *A*, să se solidifice în *D*. Solidul rezultat tinde însă să treacă în forma stabilă și la coborîrea temperaturii să evolueze după curba *AO*. Ca exemple menționăm sistemul diamant-grafit, acesta din urmă constituind forma stabilă, cele două forme ale iodului monoclorat și ale benzofenonei.

Nu în toate cazurile de monotropie punctul de tranziție se află deasupra temperaturilor de topire ale celor două forme ci și sub aceste temperaturi. În acest din urmă caz fenomenul a fost denumit *pseudomonotropie*.

Menționăm temperaturile de tranziție ale cîtorva sisteme enantiotrope.

S (rombic) ⇄ S (monoclinic) 95,5°C HgI_2(galbenă) ⇄ HgI_2(roșie) 126°C

Sn(alb) ⇄ Sn(cenușiu) 13,2°C TlI(galbenă) ⇄ TlI((roșie) 170°C

Între temperatura absolută de tranziție T_t și temperatura absolută de topire T_m există adesea un raport constant, egal aproximativ cu 0,8 :

$$\frac{T_t}{T_m} \sim 0{,}8.$$

La presiuni ridicate, există posibilitatea trecerii de la enantiotropie la monotropie și invers [1].

[1] Rodica Vîlcu, op. cit., p. 528.

Între starea solidă cristalină și starea lichidă au fost puse în evidență, pentru anumite substanțe, în anumite condiții, stări intermediare *mezomorfe*. O prezentare succintă a acestor forme a fost făcută anterior [1].

★

Atît schimbările stărilor de agregare:

$$A(s) \rightarrow A(l) \rightarrow A(g)$$

cît și transformările alotrope de forma:

$$S(\text{rombic}) \rightarrow S(\text{monoclinic})$$

sînt însoțite de variații ale energiei interne și entalpiei. Numai o mică parte din căldura absorbită în aceste schimbări de fază este asociată cu variațiile de volum, cea mai mare parte contribuind la creșterea energiei interne a sistemelor. Odată cu transformarea stărilor de agregare în sensul arătat mai sus, are loc o creștere a dezordinii moleculare, pînă la separarea completă a moleculelor, în faza gazoasă, și instituirea haosului molecular. Dacă Ω este numărul total al stărilor microfizice discernabile (al complexionilor), vom avea:

$$\Omega(s) < \Omega(l) < \Omega(g) \qquad \text{(XV, 1—1)}$$

la care corespunde:

$$S(s) < S(l) < S(g) \qquad \text{(XV, 1—2)}$$

unde S reprezintă entropia molară. Se poate scrie inegalitatea:

$$[S(l) - S(s)] < [S(g) - S(l)] \qquad \text{(XV, 1—3)}$$

În capitolul VII, 1, diferențele din paranteze au fost numite respectiv: entropie de fuziune și de vaporizare. Tot acolo au fost prezentate și unele regularități privitoare la valorile acestor mărimi pe care nu este cazul să le recapitulăm.

Tot astfel, considerînd numai fazele lichidă și de vapori:

$$\mu(l) < \mu(g) \qquad \text{(XV, 1—4)}$$

condiție care poate fi exprimată și în forma:

$$[H(l) - TS(l)] < [H(g) - TS(g)] \qquad \text{(XV, 1—5)}$$

sau:

$$T[S(g) - S(l)] < [H(g) - H(l)] \qquad \text{(XV, 1—6)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 816—819.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Echilibrul dintre faze este determinat de presiunea și temperatura la care aceste relații devin egalități.

În încheiere să menționăm și entalpiile de tranziție ale cîtorva transformări alotrope, în cal · mol^{-1}, la temperatura obișnuită:

S(monoclinic) → S(rombic)	80	HgI_2 (galbenă) → HgI_2 (roșie)	3 000
C(diamant) → C(grafit)	160	P(alb) → P (roșu)	3 700

Sînt valori de ordinul de mărime al entalpiilor de fuziune a solidelor moleculare.

2. ECUAȚIA LUI CLAUSIUS-CLAPEYRON

În considerațiile de mai sus nu s-a dat o expresie analitică relației dintre variabilele intensive P, T, care caracterizează echilibrul de fază într-un sistem unicomponent. Este ceea ce vom face în cele ce urmează.

În acest scop să considerăm două faze, α și β, ale componentului sistemului. Cele două faze pot coexista în echilibru dacă sînt îndeplinite condițiile:

$$T_\alpha = T_\beta,\ P_\alpha = P_\beta,\ \mu_\alpha(T_\alpha, P_\alpha) = \mu_\beta(T_\beta, P_\beta) \qquad (XV, 2-1)$$

Purtînd, într-un sistem de trei axe rectangulare T, P, μ, potențialul chimic μ în funcție de T și P, valorile acestuia se vor așeza în general, pentru fazele considerate, pe suprafețele α, β: fig. XV—6. Cele trei relații (XV, 2—1) sînt evident satisfăcute numai de-a lungul liniei de intersecție a celor două suprafețe. Stările posibile de echilibru corespund deci punctelor de pe această linie. Fie μ'_α și μ'_β valorile potențialelor μ dintr-un punct oarecare de pe linie. La echilibru:

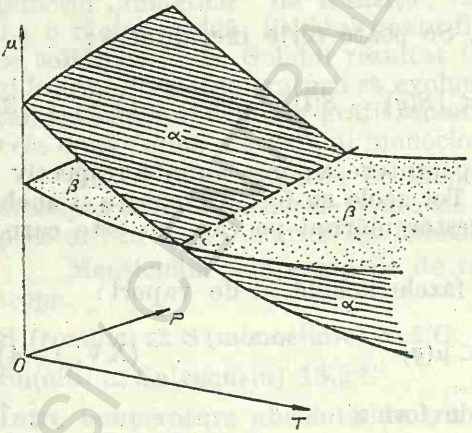


Fig. XV—6. — Suprafețele de potențial chimic pentru fazele din sistem.

$$\mu'_\alpha = \mu'_\beta \qquad (XV, 2-2)$$

De asemenea, într-un alt punct învecinat de pe linie:

$$\mu'_\alpha + d\mu_\alpha = \mu'_\beta + d\mu_\beta$$

Deci:

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta \qquad (XV, 2-3)$$

Această egalitate mai poate fi scrisă sub forma:

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial P}\right)_T dP \qquad (XV, 2-4)$$

BCUIASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care exprimă relația dintre variația de temperatură dT și de presiune dP, cu menținerea echilibrului de fază. Totodată, pentru un singur component, ecuațiile (VIII, 2—28) devin:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V \qquad \text{(XV, 2—5)}$$

S și V fiind entropia molară și volumul molar al substanței. Din (XV, 2—4) și (XV, 2—5) rezultă:

$$-S_\alpha\, dT + V_\alpha\, dP = -S_\beta\, dT + V_\beta\, dP$$

S_α și S_β fiind entropiile molare ale substanței componente în cele două faze iar V_α, V_β volumele molare corespunzătoare. Deci:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_\alpha - S_\beta}{V_\alpha - V_\beta} \qquad \text{(XV, 2—6)}$$

La echilibru, tranziția dintre cele două faze fiind reversibilă și izotermă:

$$S_\alpha - S_\beta = \frac{L}{T} \qquad \text{(XV, 2—7)}$$

unde L este entalpia de tranziție (de sublimare, fuziune sau vaporizare). Prin urmare:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \qquad \text{(XV, 2—8)}$$

$\Delta V = V_\alpha - V_\beta$ reprezintă variația de volum la transformarea de fază. Această ecuație, formulată pentru prima dată de Clapeyron[1] și fundamentată de Clausius [2], este cunoscută ca ecuație a lui Clausius-Clapeyron. Ea determină creșterea dP a presiunii necesară pentru menținerea echilibrului cînd temperatura crește cu dT.

Pentru aplicarea ecuației la schimbarea de fază $A(s) \rightarrow A(l)$, este avantajos ca ea să fie inversată:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{L} \qquad \text{(XV, 2—9)}$$

indicînd astfel efectul presiunii aplicate, asupra temperaturii tranziției de fază. Acesta este în general redus. Astfel, pentru apă, la temperatura

[1] E. Clapeyron, *J. de l'École Polytech.*, **13**, 170 (1834).
[2] R. Clausius, *Ann. Phys.* (2), **81**, 168 (1850).

BCUIAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

de topire avem: $T = 273{,}15$ K, $\Delta V = V(l) - V(s) = 18{,}017 - 19{,}65 = -1{,}633$ cm$^3 \cdot$mol^{-1}, $L = 1438$ cal $\cdot$ mol^{-1}. Deci:

$$\frac{dT}{dP} = -\frac{273{,}15 \times 1{,}633 \times 1{,}013 \times 10^6}{1438 \times 4{,}184 \times 10^7} = -0{,}0075 \text{ K} \cdot \text{atm.}^{-1}$$

În tabloul XV—2 este dată variația temperaturii de topire T_m, la cîteva substanțe, atît observată cît și calculată cu ajutorul ecuației (XV, 2—9), pentru o creștere a presiunii cu 1 000 atm. Concordanța dintre datele observate și calculate este foarte bună.

TABLOUL XV—2

Influența presiunii asupra temperaturii de topire

Substanța	T_m, K	L, cal·mol^{-1}	$V(l) - V(s)$	ΔT, pentru 1 000 atm	
				obs.	calc.
Apa	273,15	1 438	−1,633	−7,4	−7,5
Acidul acetic	289,8	2 684	+0,9580	24,4	25,0
Staniul	505	1 663	+0,4617	3,28	3,40
Bismutul	544	2 633	−0,7147	−3,55	−3,56

În aplicarea la transformările de fază $A(s) \rightarrow A(g)$ și $A(l) \rightarrow A(g)$ ecuația lui Clausius-Clapeyron poate fi pusă sub o formă aproximativă convenabilă, neglijînd volumul fazei condensate față de volumul vaporilor și admițînd totodată că aceasta se comportă ca gaz perfect. Atunci:

$$\Delta V \sim V(g) = \frac{RT}{P} \qquad \text{(XV, 2—10)}$$

Însemnînd cu λ căldura molară de vaporizare sau sublimare, ecuația (XV, 2—9) poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \qquad \text{(XV, 2—11)}$$

atît pentru tranziția $A(l) \rightarrow A(g)$ cît și pentru $A(s) \rightarrow A(g)$. Această expresie a ecuației lui Clausius-Clapeyron a fost dedusă anterior[1] pe cale cinetică.

Pentru integrarea acestei ecuații urmează să avem în vedere că λ este o funcție de temperatură a cărei expresie diferențială este dată de ecuația lui Kirchhoff:

$$\frac{d\lambda}{dT} = \Delta C_p \qquad \text{(XV, 2—12)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 747.

Deci:

$$\lambda = \lambda_0 + \int_0^T \Delta C_P \, dT \qquad (XV, 2-13)$$

λ_0 fiind constanta de integrare care reprezintă entalpia transformării de fază la zero absolut. Ecuația (XII, 2—12) ia deci forma:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda_0}{RT^2} + \frac{1}{RT^2} \int_0^T \Delta C_P \, dT \qquad (XV, 2-14)$$

Integrînd-o, rezultă:

$$\ln P = C - \frac{\lambda_0}{RT} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta C_P \, dT \qquad (XV, 2-15)$$

C fiind de asemenea o constantă de integrare. Pentru un domeniu de temperatură limitat, ΔC_P păstrează o valoare aproximativ constantă. Efectuînd integrarea în această ipoteză, se obține:

$$\ln P = C + \frac{\Delta C_P}{R} \ln T - \frac{\lambda_0}{RT} \qquad (XV, 2-16)$$

Trecînd la logaritmi zecimali și punînd $\frac{C}{2{,}303} = a$, $\frac{\Delta C_P}{R} = -b$, $\frac{\lambda_0}{2{,}303R} = c$, rezultă:

$$\log P = a - b \log T - \frac{c}{T} \qquad (XV, 2-17)$$

expresie dedusă anterior [1], prin metoda cinetică.

Pentru integrarea ecuației (XV, 2—11) s-a presupus că λ depinde numai de temperatură. În realitate λ depinde atît de temperatură, cît și de presiune. Punînd $\lambda = H_\alpha - H_\beta$, variația elementară $d\lambda$, în funcție de T și P, devine:

$$d\lambda = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial (H_\alpha - H_\beta)}{\partial T}\right)_P dT +$$

$$+ \left(\frac{\partial (H_\alpha - H_\beta)}{\partial P}\right)_T dP = (C_{P\alpha} - C_{P\beta}) \, dT + \left(\frac{\partial H_\alpha}{\partial P} - \frac{\partial H_\beta}{\partial P}\right) dP$$

[1] Vol. II, 1, p. 745. La p. 746 sînt date valorile constantelor a, b, c pentru mai multe substanțe.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama însă de (VII, 2—3) și (VII, 1—15), se poate scrie consecutiv :

$$\left(\frac{\partial H_\alpha}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial P}\right)_T + V_\alpha = -T\left(\frac{\partial V_\alpha}{\partial T}\right)_P + V_\alpha$$

$$\left(\frac{\partial H_\beta}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S_\beta}{\partial P}\right)_T + V_\beta = -T\left(\frac{\partial V_\beta}{\partial T}\right)_P + V_\beta$$

Deci :

$$\mathrm{d}\lambda = (C_{I\alpha} - C_{P\beta})\,\mathrm{d}T + \left[V_\alpha - T\left(\frac{\partial V_\alpha}{\partial T}\right)_P - V_\beta + T\left(\frac{\partial V_\beta}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}P = \tag{XV, 2—18}$$

$$= \Delta C_P\,\mathrm{d}T + \left[\Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}P$$

Împărțind prin $\mathrm{d}T$ și ținînd seamă de (XV, 2—9) care condiționează menținerea echilibrului de fază, rezultă :

$$\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}T} = \Delta C_P + \left[\Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P\right]\frac{\lambda}{T\Delta V} = \tag{XV, 2—19}$$

$$= \Delta C_P + \frac{\lambda}{T} - \lambda\left(\frac{\partial \ln \Delta V}{\partial T}\right)_P$$

Acest rezultat este cunoscut sub numele de formula lui Planck[1]. În echilibrele $A(s) \rightleftarrows A(g)$ și $A(l) \rightleftarrows A(g)$, intră în vigoare ecuația (XV, 2—10) cînd :

$$\lambda\left(\frac{\partial \ln \Delta V}{\partial T}\right)_P = \lambda\left(\frac{\partial \ln \dfrac{RT}{P}}{\partial T}\right)_P = \frac{\lambda}{T} \tag{XV, 2—20}$$

Introducînd acest rezultat în (XV, 2—19) regăsim ecuația (XV, 2—12) aplicabilă numai echilibrelor de sublimare și vaporizare.

În ecuațiile privind echilibrul dintre o fază condensată și vaporii săi, s-a presupus că aceasta din urmă se comportă ca un gaz perfect. În caz că vaporii prezintă însușiri de gaz imperfect, urmează ca în locul tensiunii de vapori a acestora să se introducă activitatea. Fie a activitatea vaporilor și G_α entalpia lor liberă. Din ecuația (XV, 1—26) rezultă :

$$G_\alpha = G_\alpha^0 + RT \ln a \tag{XV, 2—21}$$

[1] M. Planck, „Léçons de Thermodynamique", Paris, 1913, p. 159.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Însemnînd faza condensată cu β, la echilibru : $G_\alpha = G_\beta$, adică :

$$G_\alpha^0 + RT \ln a = G_\beta$$

sau :

$$R \ln a = \frac{G_\beta}{T} - \frac{G_\alpha^0}{T} \qquad \text{(XV, 2—22)}$$

Diferențiind această ecuație, se obține :

$$R \mathrm{d} \ln a = \mathrm{d}\left(\frac{G_\beta}{T}\right) - \mathrm{d}\left(\frac{G_\alpha^0}{T}\right)$$

unde G_β este o funcție de temperatură și presiune pe cînd G_α^0 depinde numai de temperatură. Deci :

$$R \mathrm{d} \ln a = \frac{\partial\left(\frac{G_\beta}{T}\right)}{\partial T} \mathrm{d}T + \frac{\partial\left(\frac{G_\beta}{T}\right)}{\partial P} \mathrm{d}P + \frac{\partial\left(\frac{G_\alpha^0}{T}\right)}{\partial T} \mathrm{d}T$$

Ținînd seamă de ecuațiile (VIII, 2—12) și (VIII, 2—16), rezultă :

$$R \mathrm{d} \ln a = -\frac{H_\beta}{T^2} \mathrm{d}T + \frac{V_\beta}{T} \mathrm{d}P - \frac{H_\alpha^0}{T^2} \mathrm{d}T \qquad \text{(XV, 2—23)}$$

H_α^0 fiind entalpia molară a vaporilor, la presiune suficient de coborîtă pentru a se comporta ca gaz perfect. Din (XV, 2—23) se obțin ecuațiile :

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P = \frac{\lambda}{RT^2} \qquad \text{(XV, 2—24)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right)_T = \frac{V_\beta}{RT} \qquad \text{(XV, 2—25)}$$

$$\lambda = H_\alpha^0 - H_\beta$$

Se regăsesc formal ecuațiile (XI, 1—27) și (XI, 1—28).

3. INFLUENȚA UNUI AL DOILEA GAZ ASUPRA TENSIUNII DE VAPORI A UNEI FAZE CONDENSATE

Să considerăm o fază condensată β (solidă sau lichidă) și vaporii săi care formează faza gazoasă α. Să presupunem că în faza gazoasă se mai află un alt gaz oarecare, care nu se dizolvă apreciabil în β. Presiunea totală P a gazelor care constituie faza gazoasă este evident mai mare decît tensiunea de vapori P_α a fazei condensate.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La echilibru de fază:

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta \qquad (XV, 3-1)$$

Potențialul chimic μ_α în faza gazoasă depinde acum nu numai de temperatura T și presiunea P ci și de fracția molară x a vaporilor α. Fracția molară a gazului al doilea este $1 - x$. Derivînd expresia (XV, 3—1) în raport cu variabilele T, P și x, se obține:

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial x}\right)_{T,P} dx = \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial P}\right)_T dP$$

Ținînd seamă de ecuațiile (VIII, 2—28), această expresie devine:

$$-\bar{S}_\alpha\, dT + \bar{V}_\alpha\, dP + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial x}\right)_{T,P} dx = -S_\beta\, dT + V_\beta\, dP \qquad (XV, 3-2)$$

unde $\bar{S}_\alpha$ și $\bar{V}_\alpha$ reprezintă entropia molară parțială și respectiv volumul molar parțial al substanței în faza gazoasă, iar S_β și V_β entropia molară și respectiv volumul molar în faza condensată.

Dacă faza gazoasă se comportă ca un gaz perfect, potențialul chimic μ_α devine:

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^0 + RT \ln P + RT \ln x = \mu_\alpha^0 + RT \ln x P$$

de unde:

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial x}\right)_{T,P} = \frac{RT}{x}$$

Totodată:

$$\bar{V}_\alpha = \frac{RT}{P}$$

Înlocuind aceste relații în (XV, 3—2) și știind că $P_\alpha = xP$, rezultă:

$$RT\, d \ln P_\alpha = (\bar{S}_\alpha - S_\beta)\, dT + V_\beta\, dP \qquad (XV, 3-3)$$

de unde:

$$\left(\frac{\partial \ln P_\alpha}{\partial T}\right)_P = \frac{\bar{S}_\alpha - S_\beta}{RT} \qquad (XV, 3-4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln P_\alpha}{\partial P}\right)_T = \frac{V_\beta}{RT} \qquad (XV, 3-5)$$

Înlocuind diferența $\bar{S}_\alpha - S_\beta$ prin $\frac{\lambda}{T}$, se obține:

$$\left(\frac{\partial \ln P_\alpha}{\partial T}\right)_P = \frac{\lambda}{RT^2}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este expresia (XV, 2—11) a ecuației lui Clausius-Clapeyron, valabilă și în prezența unui al doilea gaz, dacă acesta este insolubil în faza condensată și dacă presiunea totală P rămîne constantă.

Ecuația (XV, 3—5) redă influența presiunii totale P asupra tensiunii de vapori P_α. Pentru evaluarea acestei influențe să însemnăm cu p_1 și p_2 tensiunile de vapori la două presiuni totale P_1 și P_2. Integrînd ecuația (XV, 3—5) între p_1 și p_2, se obține expresia:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_\beta}{RT}(P_2 - P_1) \qquad \text{(XV, 3—6)}$$

sau, trecînd la logaritmi zecimali:

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_\beta}{2{,}303\ RT}(P_2 - P_1) \qquad \text{(XV, 3—7)}$$

O expresie identică a fost dedusă anterior[1], pe altă cale.

Influența presiunii asupra tensiunii de vapori este în general redusă. Astfel, la o creștere a presiunii P cu o atmosferă, tensiunea de vapori a apei variază, la 0°C, de la 4,579 mm col · Hg (în vid) la 4,583 mm col · Hg, ceea ce reprezintă sub 0,1 %.

Ecuația (XV, 3—5) își menține valabilitatea la presiuni totale P reduse. La presiuni mari, ea trebuie înlocuită prin ecuația (XV, 2—25), deoarece în aceste condiții, tensiunea de vapori a fazei condensate poate varia considerabil. Astfel, se citează[2] cazul naftalinei care, la 12°C, în prezența a 100 atmosfere etilenă, prezintă o tensiune de vapori de 25 600 ori mai mare decît a naftalinei pure. Cea mai mare parte din această creștere este datorată abaterii amestecului gazos de la legile gazelor ideale, determinată de interacțiile dintre moleculele de naftalină și etilenă.

Prin proporția considerabilă a vaporilor de naftalină în etilenă, fenomenul poate fi privit ca *solubilitate a unui solid* (naftalina) *într-un gaz* (etilena). Depunerile de silice pe paletele turbinelor se datoresc de asemenea, cel puțin în parte, solubilității silicei în aburul de înaltă presiune. Fenomene de acest fel devin importante la presiuni mari cînd densitatea fazei gazoase este apreciabilă.

4. CARACTERIZAREA TRANSFORMĂRILOR (TRANZIȚIILOR) DE FAZĂ

Transformările de stare descrise mai înainte, cum sînt topirea, vaporizarea, sublimarea, sînt caracterizate prin variații considerabile de volum, de entropie și entalpie la punctul de tranziție. Pe cînd potențialele chimice ale celor două faze sînt egale la echilibru, volumele, entropiile și ental-

[1] Vol. II, 1, p. 742.

[2] K. Denbigh, op. cit., p. 206, unde sînt date și indicații bibliografice.

piile lor sînt mult diferite. Astfel, pentru o substanță pură, sînt valabile ecuațiile (VIII, 2—12):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad \text{(XV, 4—1)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \text{(XV, 4—2)}$$

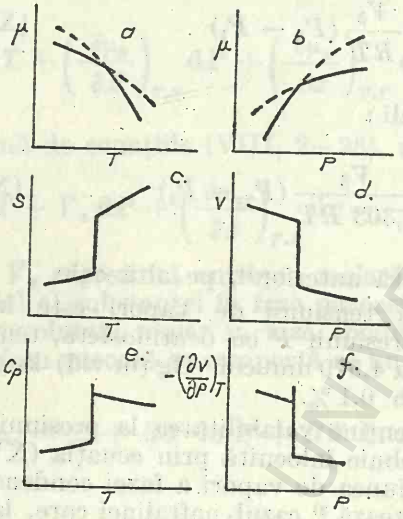


Fig. XV—7. — Variații ale funcțiilor termodinamice pentru transformări de fază de ordinul I.

Purtînd într-un sistem de două axe rectangulare mărimile G, V, S în funcție de temperatură și presiune, se obțin curbele a, b, c, d, din figura XV—7. Entalpia liberă poate suferi o variație a pantei la punctul de tranziție, dar fără discontinuitate. Mărimile definite prin derivata întîia a entalpiei libere — entropia S, volumul V — prezintă însă o variație bruscă — o *discontinuitate* — la transformarea de fază. Transformările de acest fel, ale căror derivate de ordinul întîi prezintă discontinuități la punctele de transformare, se numesc transformări de fază de *ordinul I*.

Există o altă categorie de transformări de fază care nu sînt însoțite de variații sensibile de volum, entropie sau entalpie, dar mărimile definite prin derivata a doua a entalpiei libere, prezintă discontinuități. Derivînd ecuațiile precedente, rezultă:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\beta_T \qquad \text{(XV, 4—3)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T} \qquad \text{(XV, 4—4)}$$

Astfel, capacitatea calorifică C_P și cîtul diferențial $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ prezintă discontinuități la unele transformări de fază: curbele *ef* din figura XV—7.

Transformările de fază din această categorie, pentru care derivata a doua a entalpiei libere prezintă discontinuităţi la punctul de transformare, constituie transformările de *ordinul II*.

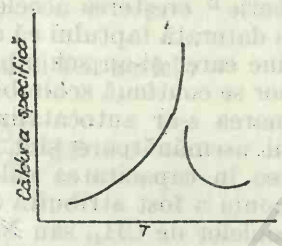


Fig. XV—8. — Tranziţie λ în heliu lichid.

Dintre transformările de acest fel, mai amănunţit studiată este transformarea heliului lichid $He_I(l) \rightarrow He_{II}(l)$, la temperatura de 2,2 K, descoperită de Keesom[1]. Capacitatea calorifică C_p a heliului lichid în funcţie de temperatură este reprezentată în figura XV—8. Curba sugerează forma literei greceşti lambda λ. De aceea, asemenea curbe se numesc *curbe* λ iar punctele de tranziţie, *puncte* λ.

Fenomene asemănătoare au loc în mai multe solide cum sînt sărurile cristaline de amoniu (NH_4Cl, la 235 K, NH_4Br, la 231 K, NH_4I, la 275,5 K, NH_4NO_3 etc.) în hidracizi, în metan, în polimeri şi îndeosebi în aliaje ca: Zn + Cu, Cu + Ag, Fe + Al şi altele. Transformări de fază de ordinul II, se prezintă uneori ca fenomene critice. Aşa este schimbarea magnetizării la temperatura Curie 0, la care substanţa pierde însuşirile feromagnetice şi devine paramagnetică [2].

Existenţa tranziţiilor λ implică o limitare a noţiunii uzuale de fază. Aceasta se baza pe ideea că există forme distincte ale unei substanţe şi pentru fiecare există o suprafaţă G sau μ care se poate continua într-o regiune nestabilă: fig. XV—6. În abordarea cea mai fructuoasă a transformărilor λ se admite că există o tranziţie graduată, într-un domeniu de temperatură şi presiune, de la un anumit aranjament al atomilor şi moleculelor care constituie corpul, la un alt aranjament, caracterizat printr-un grad diferit de ordonare, punctul de discontinuitate al capacităţii calorifice C_p fiind acela în care această tranziţie graduată s-a desăvîrşit.

O asemenea explicaţie poate fi concretizată considerînd tranziţia λ în alamă, care constă din atomi de cupru şi zinc, în număr aproape egal: Cu + Zn. Structura cristalului a fost stabilită cu ajutorul razelor X. Atît deasupra cît şi sub punctul λ (de la circa 470°C) sistemul prezintă o reţea cubică cu corp centrat, fiecare atom fiind înconjurat de 8 vecini apropiaţi. Astfel, structura aliajului constă din două reţele cubice simple care se întrepătrund, A şi B. La temperaturi cu mult sub punctul λ, toţi atomii de cupru formează una din aceste reţele iar atomii de zinc pe cealaltă, aşa că fiecare atom de cupru este înconjurat de 8 atomi apropiaţi de zinc şi invers. Dar odată cu creşterea temperaturii atomii de cupru şi zinc tind să-şi schimbe locurile. Procesul se extinde treptat peste un larg domeniu

[1] W. H. Keesom, „Helium", Amsterdam, 1912.
[2] Vol. I, 2, p. 275.

de temperatură, pînă ce se ajunge la un aranjament lipsit de ordine, între cupru și zinc, în rețelele A și B. Temperatura la care dezordinea este completă, cînd capacitatea C_P observată scade brusc, este punctul λ.

După teorie[1] creșterea accelerată a capacității calorifice C_P sub punctul λ este datorată faptului că cu cît mai mare este numărul atomilor de cupru și zinc care și-au schimbat deja pozițiile între rețelele A și B, cu atît mai ușor se continuă schimbările de poziție ale acestor atomi, ca și cînd transformarea s-ar autocataliza. Fenomenul se numește *co-operativ*.

Concepții asemănătoare sînt aplicate și altor tranziții λ. Astfel, discontinuitatea în capacitatea calorifică observată la metanul solid și sărurile de amoniu a fost atribuită de Pauling instituirii gradate a liberei rotații a moleculelor de CH_4, sau NH_4^+ în rețeaua cristalină. La temperaturi coborîte, aceste particule efectuează oscilații de torsiune[2] în jurul unei axe, pentru ca odată cu ridicarea temperaturii, amplitudinea oscilațiilor să crească, cu absorbție de căldură și mărirea capacității calorifice C_P pînă ce moleculele sau ionii încep să se rotească liber în jurul cîte unui punct din rețea.

La polimeri are loc, probabil, odată cu ridicarea temperaturii, o intensificare a dezordinii de vibrație ori rotație a grupelor laterale sau a segmentelor din lanțurile moleculare, proces care devine complet la o temperatură determinată, la punctul λ. Momentul coincide cu importante schimbări ale proprietăților plastice.

Teoria transformărilor de ordinul II, elaborată de Ehrenfest[3], se bazează pe ipoteza că suprafețele entalpiei libere G și ale potențialului chimic μ nu se intersectează sub unghi finit ca în transformările ordinare (fig. X—6) ci stabilesc contact pe un larg domeniu de temperatură și presiune. Cum în aceste transformări de fază $\Delta S = 0$ și $\Delta V = 0$, rezultă:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = 0, \quad \Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad \text{(XV, 4—5)}$$

Totodată și suma derivatelor de ordinul al doilea ale entalpiei libere trebuie să se anuleze, adică:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_T \mathrm{d}P = 0 \qquad \text{(XV, 4—6)}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_P \mathrm{d}T + \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = 0 \qquad \text{(XV, 4—7)}$$

Comparînd aceste relații cu (XV, 4—5) și știind că rezultatul este independent de ordinea derivării, se obține, mai întîi:

$$-\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\mathrm{d}T + \frac{\partial \Delta V}{\partial T}\mathrm{d}P = 0 \qquad \text{(XV, 4—8)}$$

---

[1] K. Denbigh, op. cit., p. 208 și următoare, unde sînt date și referințe bibliografice.
[2] Vol. II, 1, p. 237.
[3] P. Ehrenfest, *Proc. K. Akad. Wetensch.*, **36**, 153 (1933).

BCU IAȘI / CENTRAL LIBRARY

sau :

$$-\frac{\Delta C_P}{T}\,dT + V\Delta\alpha\,dP = 0 \qquad (XV, 4-9)$$

$\Delta\alpha$ fiind variaţia coeficientului de dilatare. Tot astfel :

$$\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\,dT + \frac{\partial \Delta V}{\partial P}\,dP = 0 \qquad (XV, 4-10)$$

sau :

$$\Delta\alpha\,dT - \Delta\beta_T\,dP = 0 \qquad (XV, 4-11)$$

unde β_T este coeficientul de compresibilitate.

Ecuaţiile (XV, 4—9) şi (XV, 4—11) reprezintă ecuaţiile lui Ehrenfest, care mai pot fi scrise sub forma :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta C_P}{TV\Delta\alpha} \qquad (XV, 4-12)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta_T} \qquad (XV, 4-13)$$

Din combinarea acestor ultime două ecuaţii rezultă următoarea relaţie a lui Ehrenfest :

$$\Delta C_P = TV\frac{(\Delta\alpha)^2}{\Delta\beta_T} \qquad (XV, 4-14)$$

Aceste relaţii pot fi deduse plecînd de la ecuaţia (XV, 2—6) ca şi ecuaţia lui Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_\alpha - S_\beta}{V_\alpha - V_\beta}$$

Deoarece tranziţiile λ nu sînt însoţite nici de variaţii de entropie nici de volum, cîtul diferenţial $\frac{dP}{dT}$ este nedeterminat, de forma $\frac{0}{0}$. Aplicînd regula lui l'Hospital pentru suprimarea nedeterminării, rezultă :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\frac{\partial S_\beta}{\partial T} - \frac{\partial S_\alpha}{\partial T}}{\frac{\partial V_\beta}{\partial T} - \frac{\partial V_\alpha}{\partial T}} = \frac{\Delta C_P}{T\frac{\partial \Delta V}{\partial T}} = \frac{\Delta C_P}{TV\Delta\alpha} \qquad (XV, 4-15)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

expresie identică cu (XV, 4—12). Derivînd în raport cu P, se obține :

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\dfrac{\partial S_\beta}{\partial P} - \dfrac{\partial S_\alpha}{\partial P}}{\dfrac{\partial V_\beta}{\partial P} - \dfrac{\partial V_\alpha}{\partial P}} = -\frac{\dfrac{\partial \Delta V}{\partial T}}{\dfrac{\partial \Delta V}{\partial P}} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta_T} \qquad \text{(XV, 4—16)}$$

rezultat identic cu (XV, 4—13). Ecuațiile lui Ehrenfest redau satisfăcător transformarea heliului II în heliu I. Nu au fost însă verificate la alte transformări.

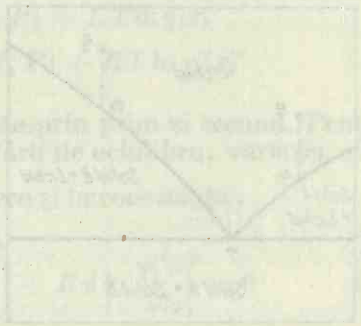
Generalizînd clasificarea transformărilor de fază se pot defini transformări de ordinul n ; Sînt transformări în care derivatele de ordinul n ale entalpiei libere prezintă discontinuități la o temperatură determinată pe cînd toate derivatele de ordin inferior rămîn continue [1].

[1] G. Kortüm, „Einführung in die chemische Thermodynamik", Göttingen, 1963.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

SISTEME BICOMPONENTE (BINARE)

Domeniul sistemelor cu două componente este cu mult mai larg și mai complicat decît al sistemelor monocomponente. De aceea, nu li se poate acorda o tratare exhaustivă ci una selectivă, limitată la fenomenele mai importante.



BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XVI

SISTEME BICOMPONENTE CU FAZE SOLIDE ŞI LICHIDE

Ca faze solide vom considera mai întîi componentele pure, apoi şi combinaţiile componentelor şi în sfîrşit şi soluţiile solide (amestecurile cristaline).

1. FAZELE SOLIDE SÎNT COMPONENTE PURE, NEAMESTECATE

Să însemnăm cu A şi B cele două componente solide dintr-un sistem binar şi cu A+B, amestecul lor lichid. Să facem abstracţie de tensiunile de vapori ale componentelor şi amestecului, presiunea aplicată sistemului fiind, în general, cu mult superioară. Combinaţiile chimice şi soluţiile solide ale componentelor fiind excluse, singurele faze posibile rămîn amestecul lichid A+B, solidul A şi solidul B.

Să considerăm mai întîi sistemul bifazic format din amestecul lichid A+B şi solidul A. În aceste condiţii sistemul este *divariant*. Putem fixa deci arbitrar două variabile intensive: fracţia molară x_B şi presiunea aplicată P. Temperatura la care se instituie echilibrul depinde atunci de aceste două variabile. Este de preferat însă să se menţină sistemul la presiune constantă (la presiunea atmosferică, spre exemplu). Diagrama de echilibru poate fi reprezentată astfel în două dimensiuni, în care temperatura de echilibru între amestecul lichid A+B şi solidul A devine o

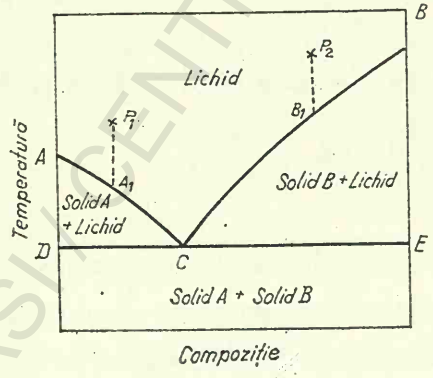


Fig. XVI—1. — Echilibru solid-lichid, cu formare de eutectic.

funcţie numai de x_B, reprezentată prin curba AC: fig. XVI—1. Tot astfel, echilibrul dintre amestecul lichid şi solidul B este reprezentat prin curba BC. La intersecţia celor două curbe, în punctul C, amestecul lichid este în echilibru cu cristale atît din A cît şi din B. Punctul C este numit *punct eutectic*, temperatura corespunzătoare, *temperatură eutectică*, iar compoziţia, *com-*

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

poziţie eutectică. În punctul eutectic, sistemul binar considerat conţinînd trei faze, este *invariant*, şi poziţia eutecticului depinde numai de presiune.

Curba ACB împarte planul în două regiuni. Punctele de deasupra sa reprezintă condiţii de existenţă numai pentru amestecul lichid A+B; în această regiune sistemul este *divariant* şi variabilele T, şi x_B pot fi variate arbitrar. Punctele de pe curba AC reprezintă echilibre dintre amestecul lichid şi faza solidă A. În aceste puncte sistemul este *monovariant*: fixînd arbitrar fracţia molară, temperatura de echilibru apare determinată.

Răcind un amestec lichid reprezentat prin punctul P_1, temperatura amestecului evoluează după dreapta P_1A_1, în timp ce compoziţia sa rămîne constantă. În punctul A_1 încep să se separe cristale din A. Coborînd mai departe temperatura, solidul A continuă să se separe, compoziţia amestecului lichid evoluează după curba AC, îmbogăţindu-se astfel în componentul B. În punctul C, cristalizează atît A cît şi B, în proporţii egale cu raportul fracţiilor lor molare din amestecul lichid eutectic.

Tot astfel, amestecul P_2, evoluează la răcire pe drumul P_2B_1C. Solidificarea începe în B_1, cu separarea de cristale B. Compoziţia şi temperatura amestecului parcurge fragmentul de curbă B_1C, pentru ca ultimele sale porţiuni să ajungă la compoziţia eutectică, la care să congeleze.

Sub curba ACB există deci numai faze solide: Curba ACB reprezintă echilibrul eterogen între amestecul lichid A + B şi fazele solide A, B. Curba ACB este numită curbă *liquidus* iar $ADEB$, curbă *solidus*.

Pentru a deduce acum ecuaţiile termodinamice pentru curbele de solidificare AC şi BC, să considerăm mai întîi trecerea, în general, a unui component M dintr-o fază într-alta:

$$\text{M(faza 1)} \rightarrow \text{M(faza 2)} \qquad \text{(I)}$$

Conform ecuaţiei (XIII, 2—13), potenţialele chimice ale componentului M în cele două faze pot fi scrise sub forma:

$$\mu_1' = \mu_1^{0\prime}(T, P) + RT \ln \gamma_1' x_1'$$
$$\mu_1'' = \mu_1^{0\prime\prime}(T, P) + RT \ln \gamma_1'' x_1''$$

unde cele două faze au fost indicate prin prim şi secund. Pentru o deplasare elementară de fază în jurul stării de echilibru, variaţia elementară a expresiei $\frac{\mu_2 - \mu_1}{T}$ este egală cu zero şi în consecinţă:

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mu_1^{0\prime\prime} - \mu_1^{0\prime}}{T}\right) + R\,\mathrm{d} \ln \frac{\gamma_1'' x_1''}{\gamma_1' x_1'} = 0 \qquad \text{(XVI, 1—1)}$$

De aici rezultă succesiv:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_1^{0\prime\prime} - \mu_1^{0\prime}}{T}\right)\mathrm{d}T + \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\mu_1^{0\prime\prime} - \mu_1^{0\prime}}{T}\right)\mathrm{d}P + R\,\mathrm{d} \ln \frac{\gamma_1'' x_1''}{\gamma_1' x_1'} = 0$$

$$\frac{\Delta H}{T^2}\mathrm{d}T - \frac{\Delta V}{T}\mathrm{d}P + R\,\mathrm{d} \ln \frac{\gamma_1' x_1'}{\gamma_1'' x_1''} = 0 \qquad \text{(XVI, 1—2)}$$

unde ΔH este variația de entalpie a procesului (I) iar ΔV, variația sa de volum. Să însemnăm cu T^0, P^0 și $(x_1')^0$ starea inițială a sistemului iar cu T, P, x_1'' starea sa finală și să integrăm ecuația (XVI, 1—2) între aceste stări:

$$\ln \frac{\gamma_1'' x_1''}{\gamma_1^{0\prime} x_1^{0\prime}} = \int_{T^0}^{T} \frac{\Delta H}{RT^2} \mathrm{d}T - \frac{1}{RT} \int_{P^0}^{P} \Delta V \, \mathrm{d}P \qquad \text{(XVI, 1—3)}$$

Ca stare inițială se alege în general componentul pur 1. În acest caz: $\gamma_1^{0\prime} = x_1^{0\prime} = 1$ și ecuația devine:

$$\ln \gamma_1'' x_1'' = \int_{T^0}^{T} \frac{\Delta H_1}{RT^2} \mathrm{d}T - \frac{1}{RT} \int_{P^0}^{P} \Delta V_1 \mathrm{d}P \qquad \text{(XVI, 1—4)}$$

Pentru o deplasare a echilibrului la presiune constantă, $\mathrm{d}P = 0$ și rezultă:

$$\ln \gamma_1'' x_1'' = \int_{T^0}^{T} \frac{\Delta H_1}{RT^2} \mathrm{d}T \qquad \text{(XVI, 1—5)}$$

iar la temperatură constantă, $\mathrm{d}T = 0$:

$$\ln \gamma_1'' x_1'' = -\frac{1}{RT} \int_{P^0}^{P} \Delta V_1 \mathrm{d}P \qquad \text{(XVI, 1—6)}$$

Să considerăm acum procesul care are loc de-a lungul curbei AC:

$$\text{A(amestec lichid)} \rightarrow \text{A(solid)} \qquad \text{(II)}$$

Însemnînd cu γ_1^l și x_1^l coeficientul de activitate și fracția molară a componentului A în amestecul lichid, ecuația (XVI, 1—5) poate fi scrisă sub forma:

$$\ln \gamma_1^l x_1^l = \int_{T_1^0}^{T} \frac{{}_f\Delta H_1}{RT^2} \mathrm{d}T \qquad \text{(XVI, 1—7)}$$

T_1^0 este temperatura de fuziune a componentului A iar ${}_f\Delta H_1$, entalpia sa latentă de fuziune la temperatura T. O ecuație similară se obține pentru procesul care decurge de-a lungul curbei BC:

$$\text{B(amestec lichid)} \rightarrow \text{B(solid)} \qquad \text{(III)}$$

În acest caz, ecuația (XVI, 1—5) devine:

$$\ln \gamma_2^l x_2^l = \int_{T_2^0}^{T} \frac{{}_f\Delta H_2}{RT^2} \mathrm{d}T \qquad \text{(XVI, 1—8)}$$

în care mărimile corespunzătoare au fost afectate cu indicele 2.

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR

Dacă intervalul de temperatură de la T_1^0 la T este redus, variaţia de entalpie ${}_f\Delta H_1$ poate fi presupusă independentă de T şi integrînd ecuaţia (XVI, 1—7), se obţine:

$$\ln \gamma_1^l x_1^l = -\frac{{}_f\Delta H_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0}\right) \qquad \text{(XVI, 1—9)}$$

Pentru o integrare mai exactă, trebuie să se ţină seamă de variaţia entalpiei ${}_f\Delta H_1$ cu temperatura, utilizînd ecuaţia lui Kirchhoff (V, 5—5):

$${}_f\Delta H_1 = {}_f\Delta H_1^0(T_1^0) + \int_{T_1^0}^{T} \Delta C_{P_1}\, \mathrm{d}T$$

unde ${}_f\Delta H_1^0(T_1^0)$ este entalpia de fuziune la temperatura de cristalizare T_1^0 a componentului A pur iar $\Delta C_{P_1} = C_{P_1}^s - C_{P_1}^l$. Presupunînd că ΔC_{P_1} păstrează o valoare constantă în intervalul de temperatură considerat, se obţine la integrare:

$$\ln \gamma_1^l x_1^l = -\frac{{}_f\Delta H_1^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0}\right) + \int_{T_1^0}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{RT^2} \int_{T_1^0}^{T} \Delta C_{P_1}\, \mathrm{d}T = \qquad \text{(XVI, 1—10)}$$

$$= -\frac{{}_f\Delta H_1^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0}\right) + \frac{\Delta C_{P_1}}{R}\left(\ln \frac{T_1^0}{T} + 1 - \frac{T_1^0}{T}\right)$$

Ecuaţii asemănătoare cu (XVI, 1—9) şi (XVI, 1—10) se obţin şi pentru echilibrul dintre amestecul lichid A + B şi componentul pur B.

Dacă A + B se comportă ca un amestec ideal, $\gamma_1^l = 1$ şi ecuaţia (XVI, 1—9) devine:

$$\ln x_1^l = -\frac{{}_f\Delta H_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0}\right) \qquad \text{(XVI, 1—11)}$$

Este ecuaţia lui Schröder[1] şi van Laar [2]. Reprezentînd logaritmul fracţiei molare a componentului care cristalizează în funcţie de $\frac{1}{T}$ se obţine o dreaptă al cărei coeficient unghiular depinde numai de natura acestui component.

O ecuaţie asemănătoare cu (XVI, 1—11) se poate scrie pentru componentul B, a cărui fracţie molară $x_2 = 1 - x_1$:

$$\ln x_2^l = -\frac{{}_f\Delta H_2}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^0}\right) \qquad \text{(XVI, 1—12)}$$

[1] I. Schröder, *Z. phys. Chem.*, **11**, 449 (1893)
[2] J. J. van Laar, *Arch. Néerl.*, *II*, **8**, 264 (1903).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă A + B formează o soluție perfectă, punctul eutectic se obține rezolvînd ecuațiile (XVI, 1—11) și (XVI, 1—12) în care temperatura T este egalată cu temperatura eutectică T_e:

$$\ln x_1^l = -\frac{{}_f\Delta H_1}{R}\left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_1^0}\right) \qquad \text{(XVI, 1—13)}$$

$$\ln x_2^l = -\frac{{}_f\Delta H_2}{R}\left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_2^0}\right) \qquad \text{(XVI, 1—14)}$$

În cazul cînd entropiile de fuziune ale celor două componente A și B sînt apropiate:

$$\frac{{}_f\Delta H_1}{RT_1^0} \sim \frac{{}_f\Delta H_2}{RT_2^0}$$

și ecuațiile precedente iau forma:

$$\ln (x_1^l)_e = \alpha\left(\frac{T_e - T_1^0}{T_e}\right) \qquad \text{(XVI, 1—15)}$$

$$\ln (x_2^l)_e = \alpha\left(\frac{T_e - T_2^0}{T_e}\right) \qquad \text{(XVI, 1—16)}$$

în care $(x_1^l)_e$ și $(x_2^l)_e$ sînt fracțiile molare la punctul eutectic. Dacă temperaturile T_1^0 și T_2^0 sînt de asemenea apropiate, $T_1^0 \sim T_2^0$ și $(x_1^l)_e \sim (x_2^l)_e = 0{,}5$.

Influența presiunii asupra punctului eutectic este ultima chestiune care va fi examinată în acest paragraf. În acest scop, vom pleca de la ecuația (XVI, 1—2) care, pentru trecerea celor două componente din stare solidă în amestecul lichid, se dedublează în expresiile:

$$-\frac{{}_f\Delta H_1^0}{T}\,\mathrm{d}T + {}_f\Delta V_1^0\,\mathrm{d}P + RT\,\mathrm{d}\ln \gamma_1^l x_1^l = 0 \qquad \text{(XVI, 1—17)}$$

$$-\frac{{}_f\Delta H_2^0}{T}\,\mathrm{d}T + {}_f\Delta V_2^0\,\mathrm{d}P + RT\,\mathrm{d}\ln \gamma_2^l x_2^l = 0 \qquad \text{(XVI, 1—18)}$$

în care ${}_f\Delta H^0$ sînt entalpii standard de fuziune iar ${}_f\Delta V^0$, variații de volum la topire. Ținînd seamă de ecuațiile (XIII, 2—25) și (XIII, 2—26) și de semnificarea mărimilor de exces, rezultă:

$$\mathrm{d}\ln \gamma_1 x_1 = \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T}\right)_{P, x_2}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P}\right)_{T, x_2}\mathrm{d}P + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1 x_1}{\partial x_2}\right)_{T, P}\mathrm{d}x_2 \qquad \text{(XVI, 1—19)}$$

$$= -\frac{\bar{H}_1^l - H_1^{0l}}{RT^2}\,\mathrm{d}T + \frac{\bar{V}_1 - V_1^0}{RT}\,\mathrm{d}P + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1 x_1}{\partial x_2}\right)_{T, P}\mathrm{d}x_2 \qquad \text{(XVI, 1—20)}$$

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

unde: $\bar{H}_1^l - H_1^{0l} = {}_f\Delta H_1 - {}_f\Delta H_1^0$, $\bar{V}_1^l - V_1^{0l} = {}_f\Delta V_1 - {}_f\Delta V_1^0$. Ecuaţii similare se obţin şi pentru celălalt component. Ecuaţiile (XVI, 1–17) şi (XVI, 1–18) devin:

$$-\frac{{}_f\Delta H_1}{T}\mathrm{d}T + {}_f\Delta V_1 \mathrm{d}P + RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_1 x_1}{\partial x_2}\right)_{T,P} \mathrm{d}x_2 = 0 \quad \text{(XVI, 1–21)}$$

$$-\frac{{}_f\Delta H_2}{T}\mathrm{d}T + \Delta V_2 \mathrm{d}P + RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_2 x_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} \mathrm{d}x_2 = 0 \quad \text{(XVI, 1–22)}$$

Între aceste ecuaţii şi ecuaţia lui Gibbs-Duhem (XIII, 3–40) scrisă sub forma:

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1 x_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2 x_2}{\partial x_2} = 0 \quad \text{(XVI, 1–23)}$$

se elimină succesiv $\mathrm{d}x_2$ şi apoi $\mathrm{d}T$, cînd se obţine:

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}P}\right)_e = T\frac{x_1 {}_f\Delta V_1 + x_2 {}_f\Delta V_2}{x_1 {}_f\Delta H_1 + x_2 {}_f\Delta H_2} \quad \text{(XVI, 1–24)}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}P}\right)_e = -x_1 \frac{{}_f\Delta H_1 {}_f\Delta V_2 - {}_f\Delta H_2 {}_f\Delta V_1}{RT\dfrac{\partial \ln \gamma_2 x_2}{\partial x_2}(x_1 {}_f\Delta H_1 + x_2 {}_f\Delta H_2)} \quad \text{(XVI, 1–25)}$$

Aceste ecuaţii au fost deduse de van Laar [1]. Pentru a determina semnul derivatei $\left(\dfrac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}P}\right)_e$, vom scrie ecuaţia (XVI, 1–25) sub forma:

$$\left(\frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}P}\right)_e = \frac{x_1 {}_f\Delta H_1 {}_f\Delta H_2}{RT\dfrac{\partial \ln \gamma_2 x_2}{\partial x_2}(x_1 {}_f\Delta H_1 + x_2 {}_f\Delta H_2)}\left(\frac{{}_f\Delta V_1}{{}_f\Delta H_1} - \frac{{}_f\Delta V_2}{{}_f\Delta H_2}\right) \quad \text{(XVI, 1–26)}$$

Semnul expresiei depinde de diferenţa:

$$\frac{{}_f\Delta V_1}{{}_f\Delta H_1} - \frac{{}_f\Delta V_2}{{}_f\Delta H_2} \quad \text{(XVI, 1–27)}$$

deoarece toţi ceilalţi termeni sînt pozitivi. Deplasările eutecticului, sub influenţa presiunii, aşa cum rezultă din (XVI, 1–26), sînt mici.

[1] J. J. van Laar, „Lehrbuch der mathematische Chemie", Leipzig, 1901, p. 179.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se cunosc numeroase sisteme binare cu eutectic, reprezentate prin perechi de metale, de săruri și de substanțe organice. Din prima categorie menționăm perechile : Ag Pb, Au Tl, Cd Zn, Al Si, Bi Cu, Pb Sb, Zn Sn, Cr Mo. Dintre perechile de săruri reținem : AgCl, KCl ; AgCl, RbCl ; $BaCl_2$, $CdCl_2$; CsI, NaCl ; Cu_2S, PbS ; KCl, K_2CrO_4 ; CaF_2, $CaSiO_3$ etc. Ca perechi de substanțe organice citățm : *o*-nitrofenol, *p*-toluidină ; naftalină, 1,8-difeniloctatetraenă ; H_2O, acid acetic și altele.

Pentru determinarea experimentală a curbelor de cristalizare AC, BC, se utilizează curent *analiza termică*, elaborată îndeosebi de Tammann[1]. Descrierea sa se găsește în diferite cărți și lucrări de metalografie și chimie fizică [2].

2. FAZELE SOLIDE SÎNT COMPONENTE ȘI COMBINAȚII PURE

Deși între componentele sistemului se pot forma combinații chimice, vom presupune existența unei singure faze lichide. De teusiunile de vapori ale componentelor și combinațiilor formate, vom face abstracție.

Dacă între componentele A, B se formează un compus chimic AB, atunci diagrama de echilibru solid-lichid are forma din figura XVI—2. Între curbele AC și BE, care reprezintă compoziția lichidului în echilibru cu A solid și B solid, la diferite temperaturi, se intercalează curba CDE, care prezintă un maxim în punctul D. În concordanță atît cu experiența cît și cu cerințele teoretice, punctul de maxim D de pe curbă corespunde compoziției combinației solide formate. Spre exemplu, în diagramă se

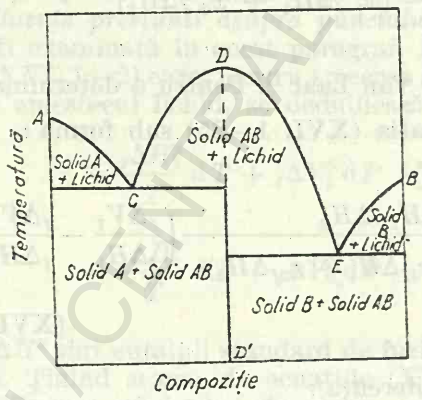


Fig. XVI—2. — Formarea unei combinații cu punct de topire congruent.

presupune că compusul format constă din cantități echimoleculare din A și B, iar punctul D cade la mijlocul distanței dintre A pur și B pur. În punctul D, fazele solidă și lichidă au aceeași compoziție : punctul D poate fi privit ca punct de topire al compusului AB. Un asemenea compus la al cărui punct de topire pot coexista faza solidă și lichidă de aceeași

[1] G. Tammann, *Z. anorg. Chem.*, **37**, 303 (1903) ; **45**, 24 (1905).
[2] Spre exemplu : K. Jellinek, op. cit., IV, 1933, p. 716—721.

compoziție este numit compus cu *punct de topire congruent.* Acesta poate fi superior sau inferior temperaturii de topire a celor două componente A, B.

Așa cum reiese din figura XVI—2, există acum două puncte eutectice : *C* și *E*. La primul se formează solidele A și AB, la al doilea solidele B și AB. Diagrama poate fi privită ca juxtapunere a două diagrame cu eutectic, de tipul din figura XVI—1. La stînga liniei despărțitoare *DD'*, sînt date condițiile de echilibru de fază pentru sistemul binar A, AB, pe cînd la dreapta liniei, pentru componentele B, AB. De fiecare parte a liniei *DD'*, detaliile din diagramă corespund celor din figura XVI—1, ceea ce facilitează determinarea fenomenelor care se produc la răcirea lichidului sau la încălzirea unui amestec de solide.

Dacă între componentele A, B se formează mai mulți compuși, atunci diagrama de echilibru va avea o curbă asemănătoare cu *CDE* pentru fiecare compus. În figura XVI—3 este reprezentată o diagramă pentru un sistem în care se formează compușii A_2B și AB_2, ambii cu puncte congruente de topire. Diagrama poate fi privită ca formată din juxtapunere a trei diagrame cu eutectic, constituite respectiv din sistemele binare : A și A_2B, A_2B și AB_2, AB_2 și B.

Un număr mai mare de combinații care topesc congruent se formează mai ales în sisteme binare formate din apă și o sare metalică. Spre exemplu, sistemul $FeCl_6 + H_2O$, formează 4 hidrați cu punct congruent de topire : $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$; $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$ și $Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$: fig. XVI—4. Maximele de pe curba de topire se găsesc în punctele *CEGJ*. În figură este indicată și curba de solubilitate a gheții și o parte din a clorurii ferice Fe_2Cl_6 anhidre.

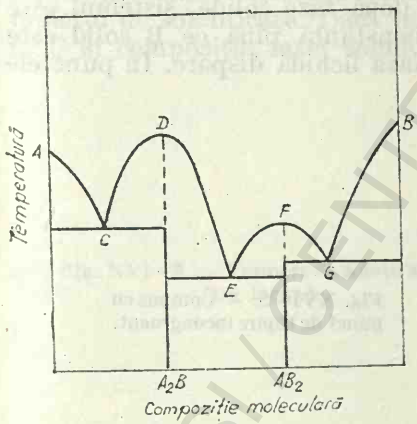


Fig. XVI — 3. — Formarea a două combinații.

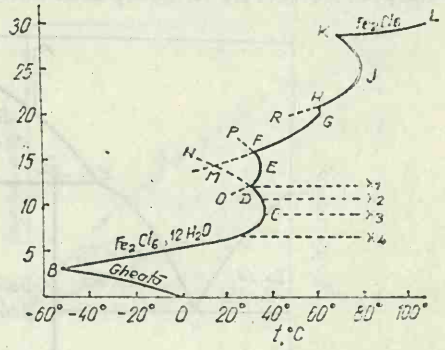


Fig. XVI — 4. — Sistemul $Fe_2Cl_6 - H_2O$.

S-a sugerat mai înainte că diagrama de faze completă din figura XVI—2 poate fi obținută în urma juxtapunerii a două diagrame cu eutectice simple. În acest caz, firesc ar fi ca curbele *CD* și *ED* să se intersecteze sub un unghi ascuțit și nu să se îmbine într-un maxim ca în figura XVI—2. Așa s-ar prezenta situația dacă compusul format ar fi perfect stabil la

temperatura sa de topire, adică s-ar topi fără nici o descompunere. În realitate are loc o ușoară desfacere a acestuia în componente, a căror prezență în faza lichidă, coboară temperatura ipotetică de topire și aplatizează curba de echilibru.

Compuși stabili se formează în multe sisteme binare, reprezentate prin metale, săruri și combinații organice. Menționăm cîteva :

$$Au + Sn = AuSn;\ 2Al + 4Mg = Al_2Mg_4$$

$$KCl + CaCl_2 = CaCl_2 \cdot KCl;\ KF + K_2SO_4 = KF \cdot K_2SO_4,$$

$$NaF + Na_2SO_4 = NaF \cdot Na_2SO_4$$

Difenilamină + Benzofenonă = Difenilamină. Benzofenonă

Uree + 2 Fenol = Uree. 2 Fenol.

Uneori compusul format este nestabil și se descompune complet la o temperatură inferioară punctului său de fuziune. Solidul nu poate fi deci în echilibru cu un amestec lichid de aceeași compoziție, adică nu există un punct de fuziune veritabil. Diagrama echilibrelor de fază din această categorie este reprezentată în figura XVI—5, unde s-a presupus că se formează un compus AB_2. La temperatura E, sub punctul ipotetic de topire D, compusul AB_2 se disociază complet în constituenții săi. De-a lungul curbei EC se separă solidul AB_2, pe cînd de-a lungul curbei EB se separă componentul B. Punctul E formează *punctul de topire incongruentă a compusului* AB_2.

Răcind lichidul reprezentat prin punctul P, se separă mai întîi compusul B. Cînd temperatura ajunge în E începe să se formeze compusul AB_2. Deoarece există acum un lichid și două faze solide, sistemul este invariant și în E temperatura rămîne constantă pînă ce B solid este complet convertit în compusul solid sau faza lichidă dispare. În punctele

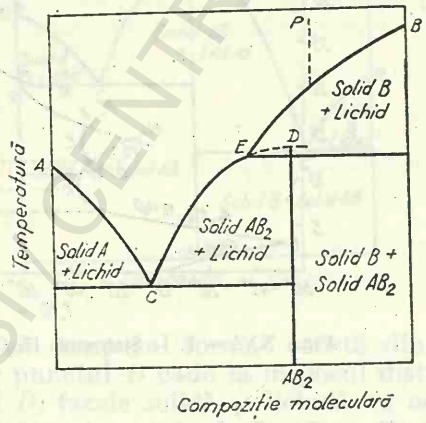


Fig. XVI—5. — Compus cu punct de topire incongruent.

din dreapta punctului D, are loc această din urmă alternativă deoarece sistemul este mai bogat în B decît compusul AB_2 și A din lichid este în cantitate insuficientă pentru a transforma întregul solid B în AB_2. Cînd compoziția sistemului se află între E și D, solidul care s-a separat este com-

plet transformat în AB_2 şi temperatura va putea scădea pînă în punctul eutectic.

Dintre compuşii care topesc incongruent menţionăm :

Mg_2Ni, $AuSb_2$, $CuTh_2$, $NaBi$; $CuCl_2 \cdot 2KCl$, $K_2SO_4 \cdot 2CdSO_4$,

$K_2SO_4 \cdot 3CdSO_4$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$; acetamida — acid acetilsalicilic.

Combinaţiile intermediare nu se conformează regulilor elementare de valenţă ci regulii lui Hume-Rothery şi a succesiunii fazelor [1].

3. CELE DOUĂ COMPONENTE FORMEAZĂ SOLUŢII SOLIDE (CRISTALE MIXTE)

Să considerăm mai întîi cazul cînd din amestecul lichid al celor două componente se formează la răcire amestecuri cristaline (soluţii solide) fără lacună de miscibilitate. Neglijînd tensiunile de vapori ale componentelor şi amestecurilor, sistemul se reduce la două faze : amestecul lichid şi amestecul cristalin. Este un amestec divariant, în care două variabile intensive pot fi variate arbitrar. Fixînd presiunea (la presiunea atmosferică, spre exemplu), sistemul devine monovariant.

Dacă curba de solidificare a sistemului nu prezintă maxim sau minim, diagrama de echilibru are forma din figura XVI—6. Curba superioară — *curba liquidus* — L, reprezintă compoziţia amestecului lichid în echilibru cu solidul, a cărui compoziţie este dată de curba inferioară — *curba solidus* — S. Compoziţia fazei solide variază continuu cu a celei lichide, din care se separă. Ca regulă, la oricare temperatură faza lichidă conţine relativ mai mult, decît faza solidă, din componentul al cărui adaos coboară punctul de solidificare. Dacă lichidul P este răcit, solificarea sa începe în C şi compoziţia fazei solide care se separă este dată de punctul D.

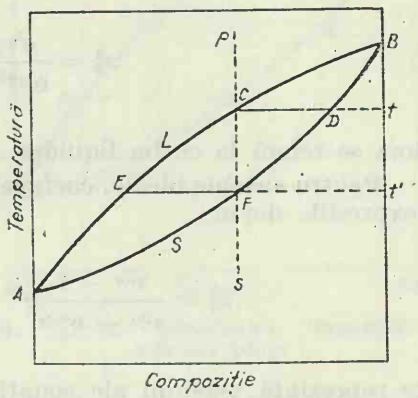


Fig. XVI—6. — Formare de soluţii solide fără lacună.

Continuînd răcirea, amestecul lichid evoluează după curba liquidus pînă în E, iar faza solidă după curba solidus pînă în F, cînd ultimele părţi din amestecul lichid dispar; la temperatura t' solidificarea este terminată.

[1] Vol. I, 1, p. 229.

BCUIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În tratarea teoretică a curbelor de cristalizare din sistemele eterogene cu formare de eutectic, intervenea trecerea unui singur component (A sau B) dintr-o fază (lichidă) într-alta (solidă). Așa cum rezultă din figura XVI—6, cristalizarea este însoțită de trecerea ambelor componente (A+B) dintr-o fază (lichidă) în altă fază (soluție solidă). Ecuația (XVI, 1—2) urmează acum să fie integrată de două ori. Luînd ca stare de referință starea lichidă, din ecuația (XVI, 1—3) rezultă imediat:

$$\ln \frac{x_2^l \gamma_2^l}{x_2^s \gamma_2^s} = \int_{T_2^0}^{T} \frac{\Delta H_2}{RT^2} \mathrm{d}T \qquad \text{(XVI, 3—1)}$$

$$\ln \frac{(1 - x_2^l)\gamma_1^l}{(1 - x_2^s)\gamma_1^s} = \int_{T_1^0}^{T} \frac{\Delta H_1}{RT^2} \mathrm{d}T \qquad \text{(XVI, 3—2)}$$

unde x^l, γ^l se referă la fracțiile molare și coeficienții de activitate ai stării lichide iar x^s, γ^s la mărimile corespunzătoare din faza solidă; ΔH este entalpia de fuziune a componentului pur iar T_1^0 temperatura sa de fuziune.

Punînd:

$$\frac{\Delta H_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0}\right) = \lambda_1, \quad \frac{\Delta H_2}{R}\left(\frac{1}{T_2^0} - \frac{1}{T}\right) = \lambda_2$$

și rezolvînd în raport cu x_2^l și x_2^s se obțin expresiile:

$$x_2^l = \frac{e^{\lambda_1}\gamma_1^l\gamma_2^s - \gamma_1^s\gamma_2^s}{e^{\lambda_1}\gamma_2^l\gamma_2^s - e^{-\lambda_2}\gamma_2^l\gamma_1^s} \qquad \text{(XVI, 3—3)}$$

$$x_2^s = \frac{e^{\lambda_1}\gamma_1^l\gamma_2^l - \gamma_2^l\gamma_1^s}{e^{\lambda_1+\lambda_2}\gamma_2^s\gamma_1^l - \gamma_2^l\gamma_1^s} \qquad \text{(XVI, 3—4)}$$

Prima se referă la curba liquidus iar a doua, la curba solidus.

Pentru sisteme ideale, coeficienții de activitate sînt egali cu unitatea și expresiile devin:

$$x_2^l = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{-\lambda_2}}, \qquad x_2^s = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1+\lambda_2} - 1} \qquad \text{(XVI, 3—5)}$$

care reprezintă versiuni ale ecuației lui van Laar (XVI, 1—11).

Un caz deosebit de simplu se prezintă cînd punctele de fuziune și entalpiile de fuziune ale celor două componente sînt egale. În acest caz:

$$\lambda_1 = -\lambda_2 = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \qquad \text{(XVI, 3—6)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi din ecuaţiile (XVI, 3—5) rezultă :

$$x_2^l = x_2^s, \quad \lambda_1 = -\lambda_2 = 0 \qquad \text{(XVI, 3—7)}$$

Deci :

$$T = T^0. \qquad \text{(XVI, 3—8)}$$

Curbele liquidus şi solidus coincid şi se reduc la o dreaptă orizontală. Aşa se comportă sistemele binare formate din antipozi optici, cum sînt d-camforoxima + l-camforoxima, d-borneol + l-borneol precum şi unele substanţe organice ca dicloretil-acetamida + clorobrom-acetamida.

Pentru a calcula curbele liquidus şi solidus cu ajutorul ecuaţiilor (XVI, 3—3) şi (XVI, 3—4) este necesară cunoaşterea coeficienţilor de activitate. Dacă soluţiile nu se îndepărtează prea mult de idealitate, pot fi utilizate ecuaţiile (XIII, 3—4) şi (XIII, 3—5). Acest procedeu a fost aplicat de Scatchard şi Hamer [1] la un număr de sisteme binare metalice. Rezultatele obţinute pentru sistemul Ag + Pd sînt redate în figura XVI—7. Concordanţa dintre curbele experimentale şi calculate este satisfăcătoare.

Dintr-un sistem binar, a cărui comportare la cristalizare este redată în figura XVI—6, se pot separa componentele prin cristalizare fracţionată. Pentru a schiţa principiul metodei, să presupunem că amestecul lichid l, din figura XVI—8, este răcit pînă în punctul x, cînd el va consta dintr-un

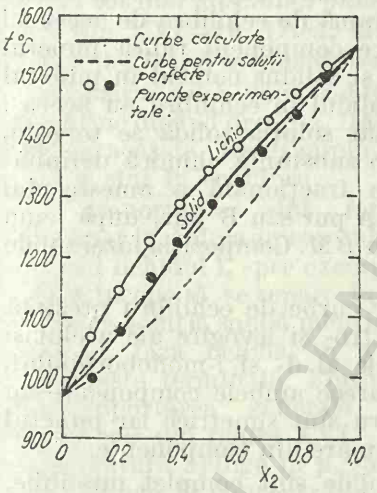


Fig. XVI — 7. — Diagrama de fază a sistemului Ag + Pd.

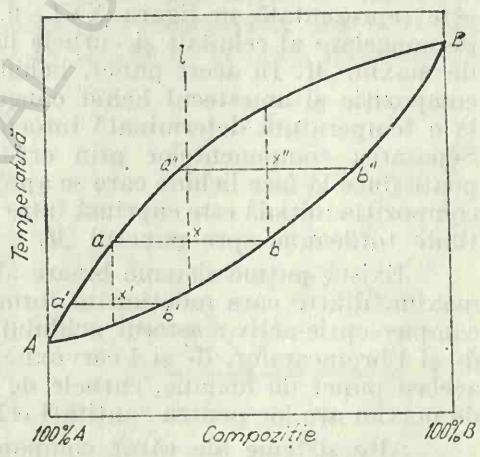


Fig. XVI—8. — Cristalizarea fracţionată a soluţiilor solide.

amestec, în părţi aproape egale, din lichidul a şi solidul b. Lichidul este cu mult mai bogat în A decît amestecul iniţial. Separînd lichidul a şi răcindu-l pînă în x', se formează cantităţi aproape egale de lichid a' şi solid b'. În felul acesta, repetînd operaţia asupra lichidului a' se ajunge

[1] G. Scatchard, W. J. Hamer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1810 (1935).

la componentul A aproape pur. De asemenea, dacă solidul b este separat, topit şi răcit din nou pînă în punctul x'', sistemul va consta dintr-un lichid a'' şi solidul b''. Repetînd operaţia, se poate obţine, după cîteva recristalizări, componentul B aproape pur.

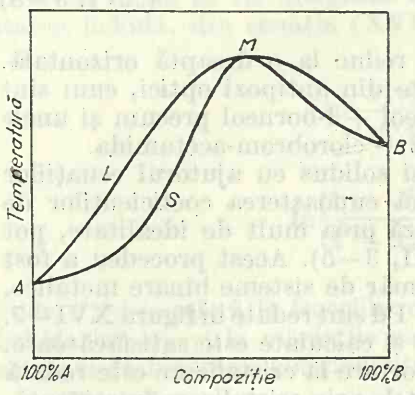


Fig. XVI — 9. — Soluţie solidă cu temperatură de topire maximă.

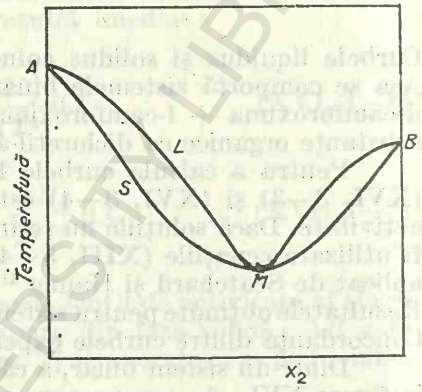


Fig. XVI — 10. — Soluţie solidă cu temperatură de topire minimă.

Curbele de cristalizare ale unor sisteme binare, care formează soluţii solide fără lacună, prezintă maxime. O diagramă de echilibru de acest fel este reprezentată în figura XVI—9. Fiecare component ridică punctul de congelare al celuilalt şi curbele liquidus şi solidus coincid în punctul de maxim M. În acest punct, lichidul şi solidul în echilibru au aceeaşi compoziţie şi amestecul lichid congelează iar soluţia solidă se topeşte, la o temperatură determinată întocmai ca o substanţă chimică definită. Separarea componentelor prin cristalizarea fracţionată a amestecului poate duce la faze lichide care se apropie de A pur sau B pur, după cum compoziţia iniţială este cuprinsă între AM sau BM. Compoziţia fazei solide tinde totdeauna spre punctul M.

Există puţine sisteme binare ale căror curbe de echilibru prezintă maxim, dintre care menţionăm formele dextro- şi levogire ale aceluiaşi compus optic-activ : esterul acidului malonic al d- şi l-monobornilului, d- şi l-bromcamfor, d- şi l-carvoxima. Deoarece ambele componente au acelaşi punct de fuziune, curbele de echilibru sînt simetrice iar punctul de maxim are loc pentru cantităţi echimoleculare din componente.

Alte sisteme ale căror componente solide sînt complet miscibile, prezintă curbe de echilibru cu minime : fig. XVI—10. Curbele liquidus şi solidus se întîlnesc în punctul de minim M. În acest punct faza lichidă şi solidă în echilibru au aceeaşi compoziţie şi la topire sau congelare amestecul se comportă ca un individ chimic determinat. La cristalizare fracţionată, faza solidă va tinde spre A pur sau B pur, după compoziţia sistemului iniţial, în timp ce compoziţia fazei lichide se va apropia de punctul de minim M.

Dintre substanţele care dau diagrama de echilibru de tipul din figura XVI—10, menţionăm: perechile de metale Cu+Au, Cu+Mn, Mn+Ni,

Mn + Co, As + Sb, perechile de săruri KCl + KBr, $HgBr_2 + HgI_2$, $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ şi sistemul organic *p*-cloriodbenzen + *p*-diclorbenzen.

4. SOLUŢIA SOLIDĂ A CELOR DOUĂ COMPONENTE PREZINTĂ LACUNĂ DE MISCIBILITATE

Se deosebesc aici două cazuri, după cum sistemul prezintă un punct eutectic sau un punct de tranziţie (peritectic).

În figura XVI—11 sînt reprezentate curbele de echilibru dintr-un sistem cu eutectic. *AC* şi *BC* sînt curbe liquidus iar *AD*, *DE*, *EB*, curbele solidus corespunzătoare. De-a lungul curbei *AD* soluţiile solide (cristale mixte) S_1 conţin un exces din componentul A pe cînd de-a lungul curbei *BE* soluţiile solide S_2 conţin un exces din celălalt component B. Curbele liquidus se întîlnesc în *C*, care reprezintă punctul eutectic al sistemului. Acesta diferă de eutecticul din figura XVI—1, deoarece aici fazele solide în echilibru cu faza lichidă, nu sînt componentele pure A, B, ci cele două soluţii solide reprezentate prin punctele *D*, *E*. Noul eutectic este un punct invariant pentru sistem şi reprezintă cea mai coborîtă temperatură la care mai poate exista faza lichidă.

Este uşor de văzut că sistemul din figura XVI—11 este un intermediar între cel din figurile XVI—1 şi XVI—10. Dacă solidele A, B din XVI—11 devin tot mai miscibile, punctele *D* şi *E* ajung să coincidă şi regăsim sistemul din XVI—10. Dacă, dimpotrivă, solidele A, B devin tot mai puţin miscibile, *D* şi *E* se îndepărtează şi compoziţiile coincid cu A pur şi B pur. Compoziţia celor două soluţii solide în echilibru, la orice temperatură, se obţine ducînd dreapta *DE* şi paralele cu aceasta. De exemplu, solidele p şi q sînt în echilibru.

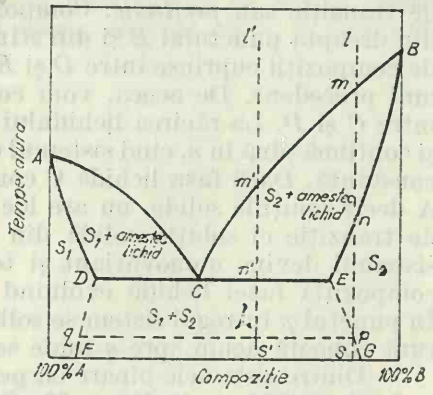


Fig. XVI—11. — Faze solide parţial miscibile, cu eutectic.

Importante sînt fenomenele care apar la răcirea amestecului lichid. Răcind lichidul l, spre exemplu, faza solidă începe să se separe în punctul *m*. Dacă soluţia solidă menţine echilibrul cu faza lichidă, în *n* solidificarea este terminată. Forma curbei şi comportarea generală sînt la fel cu cele din figura XVI — 1. Cînd temperatura ajunge în *p*, soluţia solidă ajunge la concentraţia de saturaţie şi se desface în două soluţii solide p şi q. Aceste fenomene sînt proprii sistemelor care cad la dreapta punctului *E* sau la stînga punctului *D*.

Dacă o compoziţie l', din domeniul *DE*, este răcită, soluţia solidă începe să se depună în *m'* şi continuă pînă în *n'*. Aci, lichidul este în echilibru cu cele două faze solide *D* şi *E*. Sistemul devine invariant şi temperatura rămîne constantă pînă la completa solidificare. Răcind în

continuare, compoziţiile celor două soluţii solide evoluează de-a lungul curbelor *DF* şi *EG*.

Curbe de echilibru ca cele din figura XVI—11 sînt urmate de sistemele binare, Au + Ni, Bi + Pb, Cd + Sn, Fe + Cr; CuCl + AgCl, $KNO_3 + TlNO_3$, $\alpha AgI + \alpha HgI_2$; naftalină + acid monocloracetic, azobenzen + azoxibenzen, etc.

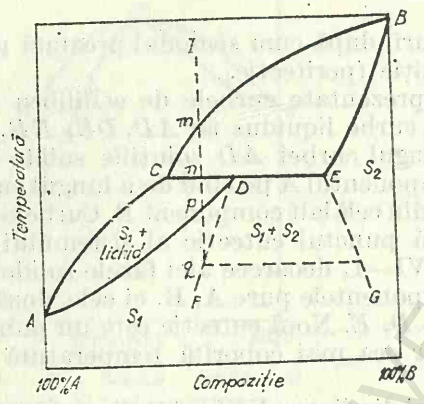


Fig. XVI—12. — Faze solide parţial miscibile, cu peritectic.

Dacă sistemul prezintă un punct de tranziţie, curba liquidus *AC* dă compoziţii ale fazei lichide în echilibru cu soluţiile solide S_1, de pe curba solidus *AD*: fig. XVI—12. Tot astfel, curba liquidus *BC* corespunde curbei solidus *BE*, de-a lungul căreia se depun soluţiile solide S_2. În punctul *C* există trei faze în echilibru, cele două soluţii solide şi un amestec lichid: sistemul este un invariant. Punctul *C* este numit punct de tranziţie sau *peritectic*. Comportarea la răcire a amestecurilor lichide din dreapta punctului *E* şi din stînga punctului *C*, precum şi a sistemelor de compoziţii cuprinse între *D* şi *E*, nu diferă de cea descrisă pentru sistemul precedent. De aceea, vom considera numai fenomenele care au loc între *C* şi *D*. La răcirea lichidului l, în *m* începe separarea soluţiei solide şi continuă pînă în *n*, cînd sistemul devenind invariant, temperatura rămîne constantă. Dacă faza lichidă C conţine relativ mai mult din componentul A decît soluţiile solide, nu are loc o solidificare completă la temperatura de tranziţie ci soluţia solidă din *E* dispare treptat. După dispariţia sa sistemul devine monovariant şi temperatura sa poate coborî pînă în *p*, compoziţia fazei lichide evoluînd după *CA* şi a celei solide după *DA*. În punctul *p* întregul sistem se solidifică ca soluţie solidă, a cărei temperatură coboară acum spre *q* unde se formează două soluţii solide.

Dintre sistemele binare cu peritectic menţionăm: Cd + Mg, AgCl + + LiCl, $AgNO_3 + NaNO_3$, $Mg_2SiO_3 + MnSiO_3$, *p*-iodclorbenzen + *p*-diiodbenzen etc.

5. SCHIMBĂRI ÎN FAZELE SOLIDE

Fazele solide formate la cristalizarea amestecurilor lichide sînt supuse la transformări, odată cu coborîrea temperaturii. Cea mai simplă transformare de acest fel este analoagă cu formarea unui eutectic: fig. XVI—13. Curbele de deasupra reprezintă echilibrul dintre un amestec lichid şi o

serie de amestecuri (soluţii) solide, fără lacună. Răcind soluţia solidă S, încep să se separe componentele A şi B, de-a lungul curbelor *CD*, respectiv *ED*. În punctul *D*, soluţia solidă S este în echilibru cu solidele A şi B : Sistemul devine invariant şi *D* are proprietăţile unui eutectic

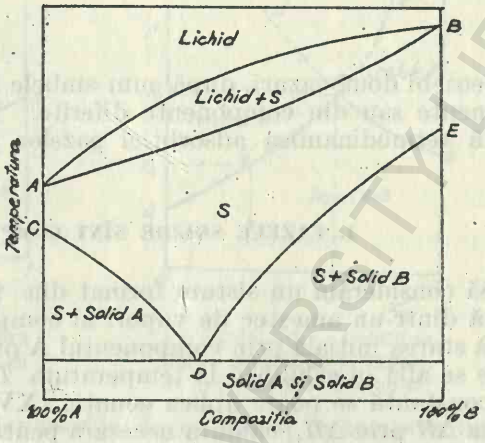


Fig. XVI—13. — Schimbări în faza solidă, cu formare de eutectoid.

în care însă amestecul lichid este înlocuit prin soluţia solidă. Punctul *D* este numit *eutectoid*. Un asemenea punct apare în sistemul FeC : Soluţia solidă — austenita — separă de o parte a eutecticului fier pur, iar de cealaltă parte, carbură de fier — cementită.

Schimbările în faza solidă sînt importante pentru metalurgie unde, în afară de schimbarea schiţată mai înainte, pot apărea diferite altele. Astfel, cuplul aur-cupru formează o serie fără lacună de soluţii solide, cu un punct minim de topire. Răcind încet soluţiile solide se formează combinaţiile Cu_3Au şi CuAu.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

SISTEME BICOMPONENTE CU FAZE SOLIDE ŞI GAZOASE

Vom deosebi două cazuri, după cum ambele faze sînt formate din aceleaşi componente sau din componente diferite. În acest din urmă caz va fi schiţată termodinamica adsorbţiei gazelor pe suprafeţele solide.

1. FAZELE SOLIDE SÎNT COMPONENTE PURE

Să considerăm un sistem format din faza solidă A şi faza gazoasă formată dintr-un amestec de vapori ai componentelor A şi B. Fie reprezentată starea iniţială prin componentul A pur, la presiunea de vapori P^0, cu care se află în echilibru la temperatura T_1^0. Pentru o deplasare la presiune constantă se poate aplica ecuaţia (XVI, 1—5) în care să înlocuim entalpia ΔH prin ΔH_1, căldura necesară pentru a trece un mol din A solid în amestecul gazos format din A şi B. Ea nu diferă sensibil de entalpia de sublimare a componentului A, care poate fi presupusă constantă. Făcînd abstracţie de eventuala imperfecţiune a gazului, din integrarea ecuaţiei (XVI, 1—5) rezultă:

$$\ln x_1^g = -\frac{\Delta H_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0}\right) \qquad \text{(XVII, 1—1)}$$

unde x_1^g este fracţia molară a gazului din acest component în amestecul gazos. Această ecuaţie reprezintă curba de echilibru, la presiune constantă, dintre A solid şi faza gazoasă, formată din amestecul gazelor A, B.

O ecuaţie similară se obţine pentru curba de echilibru dintre B solid şi amestecul gazos:

$$\ln x_2^g = -\frac{\Delta H_2}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^0}\right) \qquad \text{(XVII, 1—2)}$$

în care ΔH_2 este entalpia de sublimare a componentului B iar T_2^0 reprezintă temperatura la care acesta este în echilibru cu presiunea de sublimare P^0.

În figura XVII—1 sînt redate curbele AA', BB' reprezentate prin ecuaţiile (XVII, 1—1) şi (XVII, 1—2). La punctul lor de intersecţie E coexistă trei faze în echilibru: A, B solide şi faza de vapori. Acest punct are proprietăţi asemănătoare cu punctul eutectic din echilibrul dintre componentele pure A, B solide şi amestecul lichid A + B, tratat în § XVI, 1. Este numit, în consecinţă *punct eutectic al vaporilor.*

Răcind sistemul reprezentat prin punctul P, cristale din A se vor condensa la temperatura T_a. Vaporii se vor îmbogăţi în B şi sistemul va

evolua după curba GE. În E se condensează cristale atît din A cît şi din B. Coordonatele T_e şi $(x_2^g)_e$ ale punctului E se obţin rezolvînd ecuaţiile (XVII, 1—1) şi (XVII, 1—2), ţinînd seamă de condiţia $x_1^g = 1 - x_2^g$.

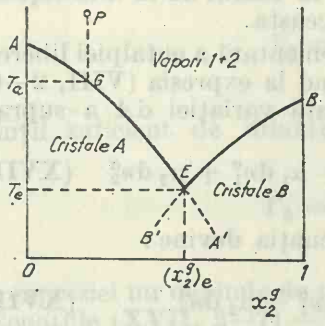


Fig. XVII—1. — Echilibru dintre faze solide şi faza gazoasă.

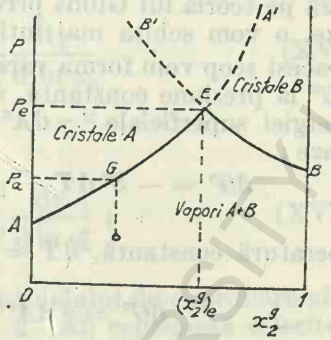


Fig. XVII—2. — Echilibru dintre faze solide şi vapori, la temperatură constantă.

Să considerăm acum deplasările de echilibru la temperatură constantă a sistemului. Să alegem ca sistem iniţial componentul A la temperatura T^0, la care presiunea sa de vapori este P_1^0. Aplicînd ecuaţia (XVI, 1—6) şi neglijînd volumul solidului faţă de al gazului, $\Delta V = V^g - V^s \sim V^g = \frac{RT}{P}$, se obţine în urma integrării:

$$P = \frac{P_1^0}{x_1^g \gamma_1^g} \qquad \text{(XVII, 1—3)}$$

Presupunînd că faza gazoasă se comportă ca gaz perfect, $\gamma_1^g = 1$ şi rezultatul ia forma simplă:

$$P = \frac{P_1^0}{x_1^g} \qquad \text{(XVII, 1—4)}$$

Este ecuaţia unei curbe de echilibru între A solid şi faza de vapori formaţi din amestecul A + B.

În acelaşi fel se obţine pentru curba de echilibru dintre B solid şi amestecul gazos:

$$P = \frac{P_2^0}{x_2^g} \qquad \text{(XVII, 1—5)}$$

În figura XVII—2 sînt reprezentate cele două curbe de echilibru. În punctul eutectic E, ecuaţiile (XVII, 1—4) şi (XVII, 1—5) trebuie simultan satisfăcute. Deci:

$$P_e = P_1^0 + P_2^0 \qquad \text{(XVII, 1—6)}$$

$$(x_2^g)_e = \frac{P_2^0}{P_1^0 + P_2^0} \qquad \text{(XVII, 1—7)}$$

Dacă componentele A, B au proprietăţi apropiate, curbele AE şi BE sînt aproape simetrice în raport cu dreapta $E - (x_2^g)_e$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. ADSORBȚIA GAZELOR PE SOLIDE

Adsorbția gazelor pe solide a fost pe larg tratată în volumul anterior [1]. Aici vom prezenta numai tratarea sa termodinamică. Deoarece aceasta se bazează pe teoria lui Gibbs privitoare la filmul de la interfețele dintre două faze, o vom schița mai întîi pe aceasta.

În acest scop vom forma variația elementară a entalpiei libere superficiale dG^σ la presiune constantă, adăugînd la expresia (VIII, 2—6) creșterea energiei superficiale [2] $\gamma\, dA^\sigma$ datorată variației dA a suprafeței S dintre faze:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \gamma\, dA^\sigma + \mu_1 dn_1^\sigma + \mu_2 dn_2^\sigma \qquad \text{(XVII, 2—1)}$$

La temperatură constantă, $dT = 0$ și ecuația devine:

$$dG^\sigma = \gamma\, dA^\sigma + \mu_1 dn_1^\sigma + \mu_2 dn_2^\sigma \qquad \text{(XVII, 2—2)}$$

Integrînd la menținerea constantă a mărimilor intensive, se obține:

$$G^\sigma = \gamma A^\sigma + \mu_1 n_1^\sigma + \mu_2 n_2^\sigma \qquad \text{(XVII, 2—3)}$$

Diferențiala completă a expresiei fiind:

$$dG^\sigma = \gamma\, dA^\sigma + A^\sigma d\gamma + \mu_1 dn_1^\sigma + \mu_2 dn_2^\sigma + n_1^\sigma d\mu_1 + n_2^\sigma d\mu_2 \qquad \text{(XVII, 2—4)}$$

din compararea relațiilor (XVII, 2—2) și (XVII, 2—4) rezultă:

$$A^\sigma d\gamma = -n_1^\sigma d\mu_1 - n_2^\sigma d\mu_2 \qquad \text{(XVII, 2—5)}$$

Împărțind prin A^σ, se poate scrie:

$$d\gamma = -c_1^\sigma d\mu_1 - c_2^\sigma d\mu_2 \qquad \text{(XVII, 2—6)}$$

c_1^σ și c_2^σ fiind concentrații superficiale.

Să alegem definirea suprafețelor astfel ca c_1^σ dintr-un component, numit *solvent*, să aibă valoare nulă. În acest caz:

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \qquad \text{(XVII, 2—6')}$$

unde Γ_2 este concentrația componentului 2 *adsorbit* la interfață. Ținînd seamă de (XI, 2—12), ecuația mai poate fi scrisă sub forma:

$$d\gamma = -RT\Gamma_2 d \ln a_2 \qquad \text{(XVII, 2—7)}$$

---

[1] Vol. II, 2, capitolele XXX—XXXIX.
[2] Vol. II, 1, p. 728—729, ecuațiile (XXVIII, 3—1) și (XXVIII, 3—2).

În soluţii ideale $a_2 = x_2$ cînd:

$$d\gamma = - RT\Gamma_2 \, d \ln x_2 \qquad \text{(XVII, 2—8)}$$

sau:

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln x_2} \qquad \text{(XVII, 2—9)}$$

În soluţii suficient de diluate:

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_2^\sigma}; \qquad \text{(XVII, 2—10)}$$

forma expresiei nu depinde de alegerea modului de exprimare al compoziţiei. Ecuaţiile (XVII, 2—7) — (XVII, 2—10) reprezintă diferite versiuni ale izotermei de adsorbţie a lui Gibbs.

În cazul adsorbţiei unui gaz pe suprafaţa unui solid[1], activitatea a poate fi înlocuită prin activitatea gazului sau, într-o primă şi acceptabilă aproximaţie, prin presiunea sa P. Dacă v este volumul gazului adsorbit pe gram de solid, s suprafaţa solidului în cm² pe gram (aria specifică) atunci $\frac{v}{s}$ reprezintă volumul de gaz pe cm² de solid. Însemnînd cu V volumul molar al gazului, $\frac{v}{sV}$ este cantitatea, exprimată în moli de gaz absorbit pe cm² din suprafaţa solidului. Aceasta este însă tocmai Γ_2 din (XVII, 2—7). Dacă filmul adsorbit pe suprafaţa solidă se comportă ca gaz perfect, ecuaţia $PV = RT$ se înlocuieşte prin expresia:

$$fA = RT \qquad \text{(XVII, 2—11)}$$

în care f reprezintă forţa (în dyne), pe cm². Filmele condensate ascultă adesea de ecuaţia de stare:

$$f = b - aA \qquad \text{(XVII, 2—12)}$$

în care a şi b sînt constante. Între $d\gamma$ şi df există relaţia:

$$df = - d\gamma \qquad \text{(XVII, 2—13)}$$

Din condiţia $\Gamma_2 = \frac{v}{sV}$, ecuaţia (XVII, 2—7) şi relaţia (XVII, 2—13) rezultă:

$$df = \frac{RTv}{sV} d \ln P \qquad \text{(XVII, 2—14)}$$

[1] W. J. Moore, „Physical Chemistry", N. J., 1962, p. 745.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Deoarece $A = \frac{sV}{v}$, din (XVII, 2—12) rezultă:

$$df = -a\,dA = \frac{asV}{v^2}dv \qquad \text{(XVII, 2—15)}$$

Introducînd acest rezultat în (XVII, 2—14), se obține expresia:

$$d\ln P = C\frac{2\,dv}{v^2} \qquad \text{(XVII, 2—16)}$$

în care $C = \frac{aV^2s^2}{2RT}$. Din integrarea acestei ecuații rezultă:

$$\ln P = B - \frac{C}{v^2} \qquad \text{(XVII, 2—17)}$$

B fiind o constantă de integrare. Din această izotermă $P - v$ rezultă că purtînd într-un sistem de două axe rectangulare, $\frac{1}{v^2}$ în abscisă și $\ln P$ în ordonată, se obține o linie dreaptă. În unele cazuri această cerință este îndeplinită, în alte cazuri trebuie aplicate alte ecuații de stare bidimensionale pentru a obține izotermele observate.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XVIII

SISTEME BICOMPONENTE CU FAZE LICHIDE ŞI DE VAPORI

Vom avea de deosebit trei cazuri, după cum sînt menţinute constante temperatura, presiunea sau compoziţia. În fiecare din aceste cazuri, sistemele devin monovariante : fixînd una din celelalte două variabile rămase independente, cealaltă apare complet determinată.

1. TENSIUNILE DE VAPORI ALE AMESTECURILOR BINARE DE LICHIDE

Vom considera numai cazul cînd cele două lichide sînt miscibile în oricare proporţii. Comportarea acestor sisteme se caracterizează purtînd tensiunile parţiale de vapori atît ale componentelor, cît şi tensiunea totală a amestecului în funcţie de compoziţia acestuia (exprimată obişnuit prin fracţiile molare ale componentelor). Experienţa arată că pot fi deosebite trei cazuri. În cel mai simplu caz curbele tensiunilor de vapori se reduc la drepte. Aşa se comportă amestecurile unor lichide organice, ale unor metale sau săruri topite cum este[1] $PbCl_2 + PbBr_2$. Tensiunile parţiale de vapori P_1 şi P_2 ale celor două componente urmează legea lui Raoult :

$$P_1 = P_1^0 x_1, \quad P_2 = P_2^0 x_2 \qquad \text{(XVIII, 1—1)}$$

în care P_1^0, P_2^0 sînt tensiunile de vapori ale componentelor pure. Presiunea totală P se obţine însumînd presiunile parţiale corespunzătoare :

$$P = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 \qquad \text{(XVIII, 1—2)}$$

Amestecurile care urmează legea lui Raoult, formează clasa *amestecurilor ideale*. În funcţie de fracţiile molare, tensiunile de vapori ale componentelor lor sînt reprezentate prin drepte.

La un mare număr de amestecuri lichide curbele tensiunilor parţiale de vapori prezintă abateri de la dreapta lui Raoult. Aceste abateri pot fi *pozitive* sau *negative*, iar curbele tensiunilor lor totale de vapori prezintă uneori *maxime*, alteori *minime*. Amestecurile lichide care se abat de la legea lui Raoult formează clasa *amestecurilor neideale*.

Atît amestecurile ideale de lichide cît şi cele neideale au fost prezentate şi exemplificate anterior[2]. Aici urmează să se facă doar unele completări privind sistemele neideale.

---

[1] K. Jellinek, A. Golubowschi, *Z. phys. Chem.*, *A*, **147**, 461 (1930).

[2] Vol. II, 1, p. 855—866.

Introducînd coeficienții de activitate, putem scrie, în general, pentru tensiunile de vapori P_1 și P_2 ale celor două componente lichide dintr-un amestec neideal:

$$P_1 = k_1\gamma_1 x_1, \quad P_2 = k_2\gamma_2 x_2 \qquad \text{(XVIII, 1—3)}$$

unde k_1 și k_2 pot fi constante nedepinzînd de concentrație; k_2(inversul constantei Henry) depinde de natura solventului. Menținînd convenția exprimată prin condiția (XIII, 2—11), numită *sistem simetric de referință*, rezultă:

$$k_1 = P_1^0, \quad k_2 = P_2^0 \qquad \text{(XVIII, 1—4)}$$

P_1^0 și P_2^0 fiind tensiunile de vapori ale componentelor pure. Deci:

$$P_1 = P_1^0 x_1\gamma_1, \quad P_2 = P_2^0 x_2\gamma_2 \qquad \text{(XVIII, 1—5)}$$

Pentru un sistem ideal de lichide este însă valabilă legea lui Raoult:

$$P_1^{id} = P_1^0 x_1, \quad P_2^{id} = P_2^0 x_2 \qquad \text{(XVIII,1—6)}$$

Din ecuațiile (XVIII, 1—5) și (XVIII, 1—6) rezultă:

$$\gamma_1 = \frac{P_1}{P_1^{id}}, \quad \gamma_2 = \frac{P_2}{P_2^{id}} \qquad \text{(XVIII, 1—7)}$$

Coeficienții de activitate din aceste expresii oglindesc abaterile acestor amestecuri de la idealitate. Așa cum s-a arătat anterior[1], aceste abateri pot fi pozitive sau negative iar tensiunile totale de vapori pot prezenta maxime sau minime.

În funcție de fracțiile molare, coeficienții de activitate pot fi deduși din diferitele ecuații teoretice sau empirice, prin metode expuse în § XIII, 3.

Potrivit ecuației (XVIII, 1—7), evaluarea coeficienților de activitate necesită cunoașterea tensiunilor parțiale de vapori P_1 și P_2 ale componentelor amestecului. Cu mult mai accesibilă experimental decît tensiunile parțiale, este însă tensiunea totală a amestecului, P:

$$P = P_1 + P_2 \qquad \text{(XVIII, 1—8)}$$

Din ecuațiile (XIII, 3—39′) și (XVIII, 1—5) rezultă:

$$(1 - x_2)\frac{\partial \ln P_1}{\partial x_2} + x_2\frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} = 0 \qquad \text{(XVIII, 1—9)}$$

Eliminînd tensiunea P_2 între aceste ultime ecuații, se obține:

$$\frac{\partial P_1}{\partial x_2} = -\frac{(1 - x_1)P_1}{P_1 x_1 - P}\frac{\partial P}{\partial x_2} \qquad \text{(XVIII,1—10)}$$

O ecuație similară se obține eliminînd tensiunea P_1 între cele două ecuații.

[1] Vol. II, 1, p. 855—866.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

O relație importantă se poate obține din ecuațiile (XVIII, 1—8) și (XVIII, 1—9); în acest scop se dă celei din urmă formularea echivalentă:

$$\frac{x_1}{P_1}\frac{dP_1}{dx_2} + \frac{x_2}{P_2}\frac{dP_2}{dx_2} = 0 \qquad \text{(XVIII, 1—11)}$$

Derivînd ecuația (XVIII, 1—8) în raport cu x_1, rezultă:

$$\frac{dP}{dx_1} = \frac{dP_1}{dx_1} + \frac{dP_2}{dx_1} \qquad \text{(XVIII, 1—12)}$$

Înlocuind în această ecuație cîtul diferențial $\frac{dP_1}{dx_1}$ prin expresia sa dedusă din (XVIII, 1—11), se obține expresia:

$$\frac{dP}{dx_1} = \frac{dP_2}{dx_1}\left(1 - \frac{P_1 x_2}{P_2 x_1}\right) \qquad \text{(XVIII, 1—13)}$$

Cîtul diferențial $\frac{dP_2}{dx_1}$ fiind egal cu $-\frac{dP_2}{dx_2}$, trebuie să fie negativ. Deci pentru ca $\frac{dP}{dx_1}$ să fie pozitiv, trebuie satisfăcute inegalitățile:

$$x_2 P_1 > x_1 P_2 \text{ sau } \frac{P_1}{P_2} > \frac{x_1}{x_2} \qquad \text{(XVIII, 1—14)}$$

adică vaporii sînt mai bogați în primul component decît lichidul de la care provin. Tot astfel, dacă $\frac{dP}{dx_1}$ este negativ, adică $\frac{dP}{dx_2}$ este pozitiv, vaporii vor fi relativ mai bogați în compenentul al doilea. În rezumat, vaporii sînt relativ mai bogați în componentul al cărui adaos la amestecul lichid produce o creștere a tensiunii totale de vapori. Acest enunț constituie una din expresiile regulii lui Gibbs — Konovalov [1], căreia i se va da o demonstrație generală într-unul din capitolele următoare.

Dacă curba tensiunilor de vapori prezintă un maxim sau un minim, $\frac{dP}{dx_1} = 0$, atunci fie $\frac{dP_2}{dx_2} = 0$, fie $x_1 P_2 = x_2 P_1$, adică $\frac{x_1}{x_2} = \frac{P_1}{P_2}$. Prima condiție este improbabilă deoarece tensiunea parțială P_2 nu poate să rămînă constantă cînd variază concentrația amestecului. Pentru un maxim sau minim al tensiunii totale de vapori P, rămîne valabilă condiția:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{x_1}{x_2} \qquad \text{(XVIII, 1—15)}$$

---

[1] J. W. Gibbs, „On the Equilibrium of Heterogeneous Substances", Trans. Connecticut Acad., III, 168, 1876.
D. Konovaloff, *Ann. Phys.*, **14**, 34 (1881).

BCU IAȘI — CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă vaporii urmează legea gazelor perfecte, atunci $\frac{P_1}{P_2} = \frac{x_1^g}{x_2^g}$ adică compoziția vaporilor este identică cu compoziția amestecului lichid cu care ei sînt în echilibru. Acest rezultat este uneori considerat ca enunțul II al regulii lui Gibbs — Konovalov.

2. VARIAȚIA TEMPERATURII DE FIERBERE CU COMPOZIȚIA

Vom menține acum amestecul binar de lichide sub presiune constantă și vom urmări variația temperaturii de fierbere a amestecului cu compoziția. Datele experimentale sînt avantajos reprezentate, dacă într-o diagramă se poartă în abscisă compozițiile amestecului iar în ordonată temperaturile de fierbere. Se obțin în general două curbe : una care dă compozițiile amestecului lichid iar a doua, compoziția vaporilor cu care acesta este în echilibru la temperatura de fierbere. Relațiile dintre cele două curbe se obțin cu ajutorul regulii lui Konovalov : Faza lichidă este mai bogată în componentul care ridică punctul de fierbere. După regula lui Konovalov dublele curbe se împart în trei grupe : a) curbe la care punctul de fierbere se ridică în mod continuu cu compoziția amestecului, de la componentul cel mai volatil, la cel mai puțin volatil ; b) curbele prezintă un punct de fierbere minim ; c) curbele prezintă un punct de fierbere maxim.

Mersul curbelor din prima grupă este reprezentat în figura XVIII—1. Curba superioară redă compoziția fazei de vapori iar cea inferioară pe aceea a amestecului lichid. Așa cum era de așteptat după regula lui Konovalov, vaporii conțin mai mult din componentul A, care are punctul de fierbere mai coborît. Cînd un amestec lichid de compoziția l fierbe la temperatura t, compoziția primilor vapori degajați este dată de punctul v. Deoarece acesta corespunde unei compoziții mai bogată în A, amestecul lichid se

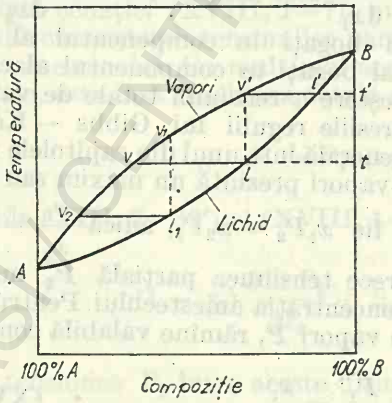


Fig. XVIII—1. — Diagrama amestecului binar de lichide cu temperatură de fierbere continuu crescătoare.

mbogățește în componentul B și deci punctul său de fierbere se ridică. Dacă echilibrul dintre vapori și amestecul lichid este menținut, compoziția acestuia va evolua spre l' și a vaporilor spre v', temperatura de fierbere urcînd de la t la t'. La această din urmă temperatură vaporii în echilibru cu lichidul au compoziția amestecului lichid inițial l : la temperatura t' întregul ames-

tec lichid a fost transformat în vapori şi l' reprezintă compoziţia ultimei picături de amestec lichid.

Ecuaţiile curbelor lichid- vapori se pot obţine direct din ecuaţiile curbelor solidus şi liquidus (XVI, 3—1) — (XVI, 3—5) înlocuind mărimile care se referă la faza solidă prin mărimi referitoare la faza lichidă, iar pe cele privitoare la faza lichidă prin mărimi privind faza gazoasă. Se obţin astfel expresiile corespunzătoare :

$$\ln \frac{x_2^g \gamma_2^g}{x_2^l \gamma_2^l} = \int_{T_2^0}^{T} \frac{{}_v\Delta H_2}{RT^2} \mathrm{d}T \qquad \text{(XVIII, 2—1)}$$

$$\ln \frac{(1 - x_2^g)\gamma_1^g}{(1 - x_2^l)\gamma_1^l} = \int_{T_1^0}^{T} \frac{{}_v\Delta H_1}{RT^2} \mathrm{d}T \qquad \text{(XVIII, 2—2)}$$

unde x^g, γ^g se referă la fracţiile molare şi coeficienţii de activitate ai fazei gazoase iar x^l, γ^l, la mărimile corespunzătoare din faza lichidă ; ${}_v\Delta H$ reprezintă entalpia de vaporizare a componentelor pure iar T^0, temperatura de fierbere. Punînd :

$${}_v\Delta H_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) = \lambda_1, \quad {}_v\Delta H_2 \left(\frac{1}{T_2^0} - \frac{1}{T} \right) = \lambda_2 \qquad \text{(XVIII, 2—3)}$$

şi rezolvînd în raport cu x_2^g şi x_2^l, se obţin ecuaţiile :

$$x_2^g = \frac{e^{\lambda_1} \gamma_1^g \gamma_2^l - \gamma_1^l \gamma_2^l}{e^{\lambda_1} \gamma_1^g \gamma_2^l - e^{-\lambda_2} \gamma_2^g \gamma_1^l} \qquad \text{(XVIII, 2—4)}$$

$$x_2^l = \frac{e^{\lambda_1} \gamma_1^g - \gamma_2^g \gamma_1^l}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} \gamma_1^g \gamma_2^l - \gamma_2^g \gamma_1^l} \qquad \text{(XVIII, 2—5)}$$

Pentru sisteme ideale, coeficienţii de activitate sînt egali cu unitatea şi expresiile devin :

$$x_2^g = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{-\lambda_2}}, \quad x_2^l = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} - 1} \qquad \text{(XVIII, 2—6)}$$

Regăsim versiuni ale ecuaţiei lui van Laar.

Dintre numeroasele amestecuri lichide din această grupă, menţionăm : $O_2(l) + N_2(l)$; $CH_3 - CO - CH_3 + H_2O$; $CH_3 - CO - CH_3 + (C_2H_5)_2O$; $HCCl_3 + CCl_4$; $CS_2 + C_6H_6$; $C_6H_6 + C_6H_5CH_3$; $C_6H_5Cl + C_6H_5Br$.

Curbele de echilibru ale amestecurilor binare de lichide care prezintă un punct de fierbere minim, sînt reprezentate în figura XVIII—2. Conform regulii lui Konovalov, curba superioară se referă la faza de vapori. Cele două curbe lichid-vapori se întîlnesc în punctul de minim M. În acest punct, amestecul lichid şi vaporii cu care este în echilibru, au aceeaşi com-

poziție. Amestecul lichid reprezentat prin M fierbe la temperatura constantă și distilă fără schimbare de compoziție. Un asemenea amestec a fost numit *amestec azeotrop*. Compoziția și punctul de fierbere a amestecului azeotrop variază însă cu presiunea.

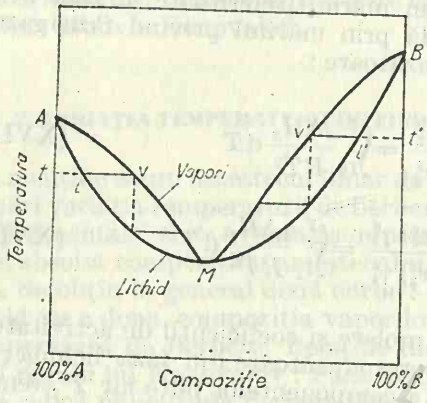


Fig. XVIII—2. — Amestec binar de lichide cu temperatură de fierbere minimă.

Vaporii degajați în primele momente de amestecul lichid l au compoziția reprezentată prin punctul v, mai bogată în componentul B. Tot astfel, amestecul l', din dreapta punctului M, degajă inițial vapori de compoziția v'.

Dintre amestecurile care, la fierbere sub presiune constantă, prezintă comportarea din figura de mai înainte, menționăm: Acetatul de etil + apă; acetatul de etil + alcoolul etilic; alcoolul etilic + benzenul; alcoolul metilic + cloroformul; alcoolul propilic normal + apa; acetona + tetraclorura de carbon și multe alte amestecuri de substanțe hidroxilate cu substanțe nepolare.

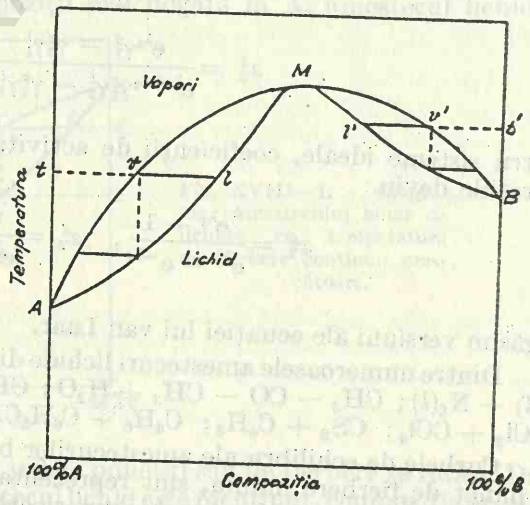


Fig. XVIII—3. — Amestec binar de lichide cu temperatură de fierbere maximă.

Cînd curba punctelor de fierbere prezintă un maxim, ca în figura XVIII—3, curba compoziției vaporilor se află de asemenea deasupra curbei fazei lichide. Cele două curbe se întîlnesc în punctul de maxim M, în care lichi-

dul şi vaporii au aceeaşi compoziţie. Lichidul din M, numit de asemenea *amestec azeotrop* distilă fără schimbare de compoziţie. Relaţiile dintre compoziţiile diferitelor amestecuri lichide şi ale vaporilor degajaţi se pot urmări uşor pe figură.

Ca exemplu de amestec din această grupă menţionăm soluţiile apoase de acid azotic. Dar cel dintîi amestec azeotrop, format din acid clorhidric şi apă, a fost descoperit de Dalton în 1832. Compoziţia distilatului era atît de constantă încît sistemul a fost considerat un timp ca adevărat compus chimic. Numai mai tîrziu s-a dovedit că această compoziţie variază cu presiunea, contrar însuşirilor unui individ chimic.

Cunoaşterea variaţiei temperaturii de fierbere cu compoziţia amestecului îşi găseşte aplicaţii practice la separarea celor două lichide din amestec prin *distilare*. Pentru a schiţa principiul acestei operaţii, să considerăm mai întîi un amestec ale cărui curbe de fierbere şi condensare nu prezintă minime şi maxime: fig. XVIII—1. Să presupunem că amestecul lichid ale cărui componente A, B urmează să fie separate are compoziţia l. Dacă în primele momente compoziţia vaporilor este v, după un timp compoziţia distilatului poate deveni v_1. Să separăm, printr-un mijloc adecvat, distilatul v_1 de restul instalaţiei şi să-l supunem la o nouă operaţie de distilare. Această fracţiune va începe să fiarbă la temperatura care corespunde punctului l_1. Primele porţiuni de vapori vor avea acum compoziţia v_2, cu mult mai bogată în componentul A decît amestecul iniţial l. Dacă procesul este repetat de mai multe ori, se poate obţine o mică cantitate din componentul A pur. Dacă paralel se ridică temperatura reziduului l, se obţin vaporii v' la care corespunde amestecul lichid l', mult mai bogat în B decît amestecul l. Redistilînd acest amestec, se poate obţine al doilea component B, pur.

În practică se utilizează o coloană de distilare în care vaporii, urcîndu-se, întîlnesc amestec lichid în reflux, de temperatură mai coborîtă. Pe măsură ce temperatura vaporilor scade, parte se vor condensa, dînd un lichid mai bogat în componentul mai puţin volatil B şi vapori mai bogaţi în componentul mai volatil A. Vaporii care ies din coloană formează un condensat mai bogat în A decît cei ce iniţial ies din lichidul care fierbe iar lichidul care se întoarce în balonul de distilat conţine o proporţie mai mare din B. Un amestec binar de lichide poate fi separat deci în constituenţi prin distilare fracţionată, cu condiţia evidentă ca temperaturile lor de fierbere să nu fie prea apropiate şi coloana de fracţionare să fie suficient de înaltă.

Dacă curbele de echilibru prezintă un minim, ca în figura XVIII—2, vaporii proveniţi din amestecul lichid l au compoziţia v, mai bogată în componentul B. Cînd distilarea înaintează, compoziţia amestecului lichid evoluează spre A şi temperatura de fierbere creşte. Dacă vaporii sînt îndepărtaţi, aşa cum se întîmplă în practică, reziduul de distilare tinde spre componentul A pur. Dacă condensatul este redistilat, compoziţia vaporilor se apropie de punctul de fierbere minim M, aşa cum reiese din diagramă. Din distilarea fracţionată a unui amestec l va rezulta astfel un distilat de compoziţia M şi un reziduu format din A aproape pur. Separarea în cei doi componenţi puri este imposibilă. Tot astfel, din amestecul l' din dreapta punctului M, va rezulta un distilat a cărui compoziţie va

tinde spre M și un reziduu reprezentat prin componentul B. De la sistemele care au un punct minim de fierbere, nu se poate obține în stare pură, prin distilare fracționată, decît componentul în exces, care formează reziduul final: distilatul tinde spre compoziția azeotropă.

Comportare asemănătoare prezintă sistemele a căror curbă de fierbere prezintă un punct maxim M: fig. XVIII—3. Vaporii v care rezultă din amestecul lichid l sînt mai bogați în A. Cînd temperatura crește, amestecul lichid se îmbogățește în B. Fracționarea distilatului va da finalmente componentul A pur, pe cînd compoziția reziduului se va apropia de M. Tot astfel distilînd amestec lichid l', vor rezulta vapori mai bogați în B, care vor putea fi obținuți în stare pură prin redistilarea condensatului. Reziduul va tinde de asemenea spre compoziția azeotropă. Nu se poate obține în stare pură, prin distilare, decît componentul prezent în exces față de amestecul azeotrop.

Condiția esențială care caracterizează o transformare azeotropă este dată de relațiile:

$$x_1^g = x_1^l;\ x_2^g = x_2^l \qquad \text{(XVIII, 2—7)}$$

În aceste condiții ecuațiile (XVIII, 2—1) și (XVIII, 2—2) devin:

$$\ln \frac{\gamma_1^g}{\gamma_1^l} = \int_{T_1^0}^{T} \frac{{}_v\Delta H_1}{RT^2}\,\mathrm{d}T \qquad \text{(XVIII, 2—8)}$$

$$\ln \frac{\gamma_2^g}{\gamma_2^l} = \int_{T_2^0}^{T} \frac{{}_v\Delta H_2}{RT^2}\,\mathrm{d}T \qquad \text{(XVIII, 2—9)}$$

unde ${}_v\Delta H_i$ reprezintă căldura absorbită pe mol de component evaporat azeotrop, la temperatura și presiunea azeotropului; T_1^0 și T_2^0 sînt temperaturile celor două substanțe pure în echilibru cu vaporii proprii, la presiunea dată, iar T este temperatura azeotropă.

Presupunînd că variația de entalpie ${}_v\Delta H$ nu variază în intervalele de temperatură considerate, integrînd ecuațiile precedente, rezultă:

$$\ln \frac{\gamma_1^g}{\gamma_1^l} = -\frac{{}_v\Delta H_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0}\right),\quad \ln \frac{\gamma_2^g}{\gamma_2^l} = -\frac{{}_v\Delta H_2}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^0}\right) \qquad \text{(XVIII, 2—10)}$$

Dacă faza de vapori se comportă ca gaz ideal, coeficienții γ_1^g și γ_2^g sînt egali cu unitatea.

Spre exemplu, pentru un amestec de etanol și tetraclorură de carbon, $T = 338$ K, $T_1^0 = 351$ K, $T_2^0 = 350$ K; ${}_v\Delta H_1 = 9\,970$ cal $\cdot$ mol^{-1}, ${}_v\Delta H_2 = 6\,800$ cal $\cdot$ mol^{-1}. Din aceste date rezultă:

$$\ln \gamma_1^l = \frac{9\,970}{2}\left(\frac{1}{338} - \frac{1}{351}\right) \sim 0{,}50;\ \ln \gamma_2^l = \frac{6\,800}{2}\left(\frac{1}{338} - \frac{1}{350}\right) \sim 0{,}35$$

3. VARIAȚIA PRESIUNII DE FIERBERE CU COMPOZIȚIA

Să considerăm acum curbele izoterme de fierbere și condensare. Curbele fazei lichide și de vapori se pot deduce din ecuația (XVI, 1—3):

$$\ln \frac{(1 - x_2^g)\gamma_1^g}{(1 - x_2^l)\gamma_1^l} = -\frac{1}{RT}\int_{P_1^0}^{P} {}_v\Delta V_1 \, dP \qquad \text{(XVIII, 3—1)}$$

$$\ln \frac{x_2^g \gamma_2^g}{x_2^l \gamma_2^l} = -\frac{1}{RT}\int_{P_2^0}^{P} {}_v\Delta V_2 \, dP \qquad \text{(XVIII, 3—2)}$$

unde P_1^0 și P_2^0 sînt tensiunile de vapori la saturare ale celor două lichide componente pure. Neglijînd volumul molar al componentelor din faza lichidă, față de volumul molar al vaporilor, se poate scrie:

$${}_v\Delta V_1 = {}_v\Delta V_2 = \frac{RT}{P} \qquad \text{(XVIII, 3—3)}$$

În urma acestei simplificări, ecuațiile (XVIII, 3—1) și (XVIII, 3—2) se integrează ușor și rezultă:

$$\ln \frac{(1 - x_2^g)\gamma_1^g}{(1 - x_2^l)\gamma_1^l} = \ln \frac{P_1^0}{P} \qquad \text{(XVIII, 3—4)}$$

$$\ln \frac{x_2^g \gamma_2^g}{x_2^l \gamma_2^l} = \ln \frac{P_2^0}{P} \qquad \text{(XVIII, 3—5)}$$

Dacă faza de vapori se comportă ca un amestec gazos perfect, $\gamma_1^g = \gamma_2^g = 1$, ecuațiile precedente pot fi rezolvate în raport cu x_2^g și x_2^l, cînd rezultă:

$$x_2^g = \frac{P_1^0 P_2^0 \gamma_1^l \gamma_2^l - P P_2^0 \gamma_2^l}{P P_1^0 \gamma_1^l - P P_2^0 \gamma_2^l} \text{ (curba de condensare)}$$

(XVIII, 3—6)

$$x_2^l = \frac{P_1^0 \gamma_1^l - P}{P_1^0 \gamma_1^l - P_2^0 \gamma_2^l} \text{ (curba punctelor de fierbere)}$$

(XVIII, 3—7)

Ultima din aceste două ecuații mai poate fi scrisă sub forma:

$$P = P_1^0 \gamma_1^l - P_1^0 \gamma_1^l x_2^l + P_2^0 \gamma_2^l x_2^l = P_1^0 \gamma_1^l x_1^l + P_2^0 \gamma_2^l x_2^l$$

(XVIII, 3—8)

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă sistemul este perfect, adică $\gamma_1^l = \gamma_2^l = 1$, rezultă:

$$x_2^g = \frac{P_2^0(P_1^0 - P)}{P(P_1^0 - P_2^0)} \qquad \text{(XVIII, 3—9)}$$

$$x_2^l = \frac{P_1^0 - P}{P_1^0 - P_2^0} \qquad \text{(XVIII, 3—10)}$$

sau:

$$\frac{1}{P} = \frac{x_2^g}{P_2^0} + \frac{1 - x_2^g}{P_1^0} = \frac{x_2^g}{P_2^0} + \frac{x_1^g}{P_1^0} \text{ (curba de condensare)} \qquad \text{(XVIII, 3—11)}$$

$$P = P_1^0(1 - x_2^l) + P_2^0 x_2^l = P_1^0 x_1^l + P_2^0 x_2^l \text{ (curba punctelor de fierbere)} \qquad \text{(XVIII, 3—12)}$$

Din ultimele ecuații rezultă că pentru un sistem perfect la temperatură constantă, curba punctelor de fierbere este o dreaptă iar curba de condensare este o hiperbolă, dacă $P_1^0 \neq P_2^0$. Dacă $P_1^0 = P_2^0$, cele două curbe degenerează într-o dreaptă orizontală: fig. XVIII—4. Tot din figură se vede că abaterea curbei de condensare de la linia dreaptă este cu atît mai pronunțată, cu cît diferența dintre tensiunile de vapori P_1^0, P_2^0 ale componentelor este mai mare.

Din ecuațiile (XVIII, 3—9) și (XVIII, 3—10) rezultă că $x_2^l \neq x_2^g$: compoziția unui amestec lichid ideal diferă de compoziția vaporilor cu care este în echilibru:

$$\frac{x_2^g}{x_2^l} = \frac{P_2^0}{P} \qquad \text{(XVIII, 3—13)}$$

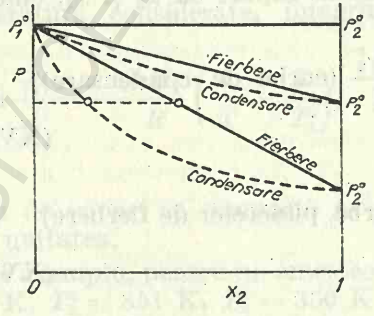


Fig. XVIII—4. — Echilibrul izoterm între amestecul lichid și vaporii săi pentru soluții perfecte.

adică, într-un amestec perfect de lichide în care P este totdeauna cuprins între P_1^0 și P_2^0, vaporii sînt mai bogați în componentul volatil decît amestecul lichid.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Consideraţiile precedente conduc la reprezentările grafice din figura XVIII—5. În prima diagramă este reprezentat un amestec binar perfect de lichide. Curba punctelor de fierbere este o dreaptă. În a doua diagramă este schiţată comportarea unui amestec neideal de lichide.

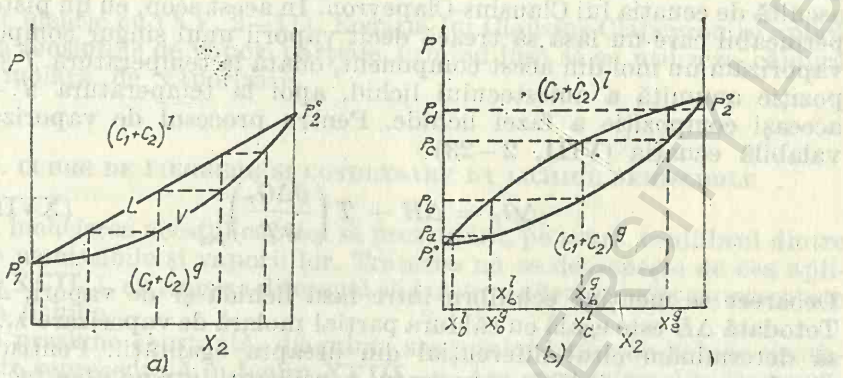


Fig. XVIII—5. — *a*. Echilibru izoterm într-o soluţie perfectă ; *b*. într-o soluţie neideală.

Cunoaşterea variaţiei presiunii de fierbere cu compoziţia amestecului lichid îşi găseşte aplicaţii practice la conducerea distilării izoterme. Aceasta se desfăşoară în mod analog cu distilarea la presiune constantă (izobară), al cărei mers a fost schiţat în alineatul precedent.

Să menţionăm numai că la distilarea izotermă a unui azeotrop, asimilînd vaporii cu un gaz perfect,

$$_v\Delta V_1 = {}_v\Delta V_2 = \frac{RT}{P} \qquad \text{(XVIII, 3—14)}$$

şi integrînd ecuaţiile (XVIII, 3—1) şi (XVIII, 3—2), rezultă :

$$\gamma_1^l = \frac{P}{P_1^0}, \quad \gamma_2^l = \frac{P}{P_2^0} \qquad \text{(XVIII, 3—15)}$$

La 60°C, amestecul de hexan şi iodură de etil formează un azeotrop a cărui tensiune de vapori este 640 mm col · Hg. Componentele pure au următoarele tensiuni de vapori : $P_1^0 = 575$ mm col · Hg, $P_2^0 = 510$ mm col · Hg. Coeficienţilor de activitate γ_1^l şi γ_2^l le revin deci valorile :

$$\gamma_1^l = \frac{640}{575} \sim 1{,}11, \quad \gamma_2^l = \frac{640}{510} \sim 1{,}25$$

Coeficienţii de activitate ai amestecurilor azeotrope sînt deci uşor accesibili calculului.

4. COMPOZIȚIA CONSTANTĂ. VARIAȚIA TENSIUNII PARȚIALE DE VAPORI, CU TEMPERATURA

Este ușor de arătat că atunci cînd faza de vapori urmează legea gazelor ideale, dependența de temperatură a tensiunilor parțiale de vapori ascultă de ecuația lui Clausius-Clapeyron. În acest scop, cu un piston semipermeabil care nu lasă să treacă decît vaporii unui singur component să vaporizăm un mol din acest component, odată la temperatura T și o compoziție anumită a amestecului lichid, apoi la temperatura $T + \mathrm{d}T$ și aceeași compoziție a fazei lichide. Pentru procesul de vaporizare este valabilă ecuația (VIII, 2—23)

$$\Delta G_P = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G_P}{\partial T}\right)_{P,x} \qquad \text{(XVIII, 4—1)}$$

Deoarece se menține echilibru între faza lichidă și de vapori, $\Delta G_P = 0$. Totodată ΔH este egală cu căldura parțial molară de vaporizare λ_1. Rămîne să determinăm cîtul diferențial din dreapta egalității. Pentru aceasta să aducem un mol din componentul considerat într-un amestec de compoziția x, la temperatura $T + \mathrm{d}T$, tensiunea totală de vapori $P + \mathrm{d}P$, cu menținerea compoziției x. Variația entalpiei libere este atunci $\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial P}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}$. Lăsăm apoi un mol din component să treacă în fază de vapori la tensiunea parțială $P_1 + \mathrm{d}P_1$ și aducem în sfîrșit vaporii la temperatura $T + \mathrm{d}T$ și tensiunea P_1. Variația entalpiei libere este acum $-\frac{\partial G^g_{P_1}}{\partial P_1}\frac{\mathrm{d}P_1}{\mathrm{d}T}$. Semnul minus provine din valoarea negativă a variației elementare $\mathrm{d}P_1$, în timp ce $\frac{\partial G^g}{\partial T} > 0$. Însumînd aceste variații, se obține cîtul diferențial căutat:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_P}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\partial G^g_{P_1}}{\partial P_1}\frac{\mathrm{d}P_1}{\mathrm{d}T} + \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial P}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} \qquad \text{(XVIII, 4—2)}$$

Potrivit însă ecuației (VIII, 2—12):

$$\frac{\partial G^g_{P_1}}{\partial P_1} = V^g_1, \quad \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial P} = \bar{V}_1 \qquad \text{(XVIII, 4—3)}$$

Deci:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_P}{\partial T}\right)_{P,x} = -V^g_1\frac{\mathrm{d}P_1}{\mathrm{d}T} + \bar{V}_1\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} \qquad \text{(XVIII, 4—4)}$$

unde $V^g_1\frac{\mathrm{d}P_1}{\mathrm{d}T}$ este cu mult mai mare decît $\bar{V}_1\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}$. Presupunînd că gazul se comportă ideal și neglijînd termenul în $\bar{V}_1$, rezultă:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_P}{\partial T}\right)_{P,x} = -V^g_1\frac{\mathrm{d}P_1}{\mathrm{d}T} = -RT\frac{\partial \ln P_1}{\partial T}$$

Din (XVIII, 4—1) se obţine atunci:

$$\lambda_1 - RT^2 \frac{\partial \ln P_1}{\partial T} = 0 \quad \text{sau} \quad \frac{\partial \ln P_1}{\partial T} = \frac{\lambda_1}{RT^2} \qquad \text{(XVIII, 4—5)}$$

Rezultat identic cu (XV, 2—11). Ecuaţia lui Clausius-Clapeyron se aplică deci şi la tensiunile de vapori parţiale, urmînd însă să se utilizeze căldura parţial molară de vaporizare.

5. CURBE DE FIERBERE ŞI CONDENSARE LA LICHIDE NEMISCIBILE

În încheierea acestui capitol să prezentăm, pe scurt, echilibrul dintre lichidele nemiscibile şi vaporii lor. Tratarea nu se deosebeşte de cea aplicată în § XVII, 1, cu singura diferenţă că fazele condensate sînt reprezentate aici prin lichide.

La presiune constantă, diagrama sistemului binar de lichide nemiscibile este reprezentată în figura XVIII—6. Aşa cum reiese din diagramă, temperatura de fierbere T_e a amestecului este independentă de compoziţie şi reprezentată printr-o dreaptă (paralelă cu axa absciselor (linia întreruptă). Curba T_1^0E reprezintă compoziţia vaporilor în echilibru cu lichidul pur A, în funcţie de temperatură iar curba T_2^0E dă compoziţia amestecului de vapori în echilibru cu lichidul B. În punctul *eutectic* E, cele două faze lichide coexistă cu faza de vapori. Curbele T_1^0E şi T_2^0E dînt date prin ecuaţii asemănătoare celor din § XVII, 1.

Menţinînd temperatura constantă, curbele de coexistenţă a fazelor sînt reprezentate prin diagrama din figura XVIII—7 şi sînt date

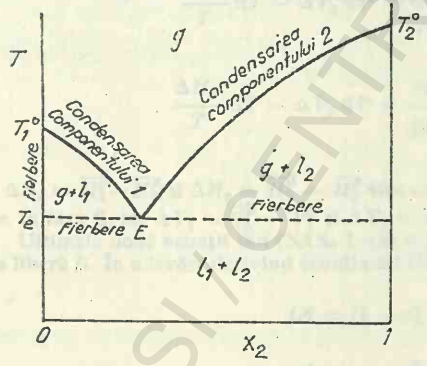


Fig. XVIII—6. — Evaporarea izobară a lichidelor nemiscibile.

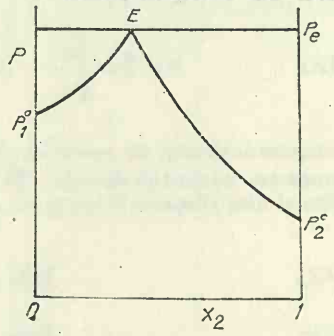


Fig. XVIII—7. — Evaporarea izotermă a lichidelor nemiscibile.

prin ecuaţiile (XVII, 1—4) şi (XVII, 1—5). La punctul eutectic, presiunea P_e devine:

$$P_e = \frac{P_1^0}{1-(x_2^g)_e} = \frac{P_2^0}{(x_2^g)_e} \qquad \text{(XVIII, 5—1)}$$

de unde rezultă:

$$P_e = P_1^0 + P_2^0 \qquad \text{(XVIII, 5—2)}$$

$$\frac{(x_1^g)_e}{(x_2^g)_e} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \qquad \text{(XVIII, 5—3)}$$

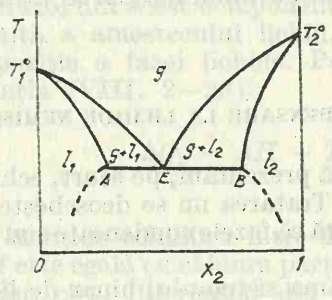


Fig. XVIII—8. — Evaporarea a două lichide parțial miscibile.

Presiunea P_e la care fazele lichide coexistă cu vaporii este egală cu suma tensiunilor de vapori ale celor două componente pure.

Fenomenele descrise sînt aplicate la antrenarea cu vapori a lichidelor nemiscibile cu apa, care s-ar descompune la temperatura proprie de fierbere. Trecînd vapori prin lichid, temperatura de distilare scade, ceea ce face posibilă antrenarea lichidului.

În cazul unei miscibilități limitate, diagrama lichid-vapori este reprezentată în figura XVIII—8. Punctele l_1 și l_2 reprezintă lichide de compoziții variabile. Curbele în puncte dau compoziții de coexistență a celor două faze lichide. În punctul eutectic E fazele lichide A și B coexistă cu vaporii de compoziție E.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XIX

TEOREMELE LUI GIBBS-KONOVALOV. ECUAȚIA LUI CLAUSIUS-CLAPEYRON

În capitolele precedente ne-am folosit de expresii particulare ale teoremelor lui Gibbs-Konovalov și ecuației lui Clausius-Clapeyron. În acest capitol urmează să le dăm o formulare teoretică generală.

1. TEOREMELE LUI GIBBS-KONOVALOV

În sistemul binar format din componentele 1, 2 să considerăm trecerea acestora din faza α în faza β. Variațiile de entalpie liberă corespunzătoare pot fi scrise sub forma :

$$\Delta G_1 = \mu_1^\beta - \mu_1^\alpha, \quad \Delta G_2 = \mu_2^\beta - \mu_2^\alpha \tag{XIX, 1–1}$$

unde :

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\alpha(T, P, x_2^\alpha), \quad \mu_1^\beta = \mu_1^\beta(T, P, x_2^\beta)$$
$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\alpha(T, P, x_2^\alpha), \quad \mu_2^\beta = \mu_2^\beta(T, P, x_2^\beta) \tag{XIX, 1–2}$$

La echilibru, diferențialele $\mathrm{d}\left(\frac{\mu_1^\beta - \mu_1^\alpha}{T}\right)$ și $\mathrm{d}\left(\frac{\mu_2^\beta - \mu_2^\alpha}{T}\right)$ fiind egale cu zero, rezultă :

$$\frac{\Delta H_1}{T}\,\mathrm{d}T - \Delta V_1\,\mathrm{d}P + \frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha}\,\mathrm{d}x_2^\alpha - \frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta}\,\mathrm{d}x_2^\beta = 0 \tag{XIX, 1–3}$$

$$\frac{\Delta H_2}{T}\,\mathrm{d}T - \Delta V_2\,\mathrm{d}P + \frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha}\,\mathrm{d}x_2^\alpha - \frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta}\,\mathrm{d}x_2^\beta = 0 \tag{XIX,1–4}$$

unde $\Delta H_1 = \overline{H}_1^\beta - \overline{H}_1^\alpha$ și $\Delta H_2 = \overline{H}_2^\beta - \overline{H}_2^\alpha$ sînt entalpiile de trecere ale celor două componente din faza α în faza β, iar $\Delta V_1 = \overline{V}_1^\beta - \overline{V}_1^\alpha$ și $\Delta V_2 = \overline{V}_2^\beta - \overline{V}_2^\alpha$, volumele de transfer corespunzătoare.

Ultimele două ecuații din (XIX, 1–3) și (XIX, 1–4) pot fi înlocuite prin funcții de entalpia liberă G. În adevăr, derivînd ecuația lui Gibbs :

$$G^\alpha = (1 - x_2^\alpha)\mu_1^\alpha + x_2^\alpha \mu_2^\alpha \tag{XIX, 1–5}$$

$$G^\beta = (1 - x_2^\beta)\mu_1^\beta + x_2^\beta \mu_2^\beta \tag{XIX, 1–6}$$

în raport cu x_2^α și x_2^β rezultă :

$$\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = \mu_2^\alpha - \mu_1^\alpha \tag{XIX, 1–7}$$

$$\frac{\partial G^\beta}{\partial x_2^\beta} = \mu_1^\beta - \mu_2^\beta \tag{XIX,1–8}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru trecerea în faza α, derivăm ecuația (XIX, 1—7) în raport cu x_2^α :

$$\frac{\partial^2 G^\alpha}{(\partial x_2^\alpha)^2} = \frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha} - \frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = -\left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} - \frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha}\right) \qquad \text{(XIX, 1—9)}$$

Conform ecuației lui Gibbs-Duhem :

$$\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = x_2^\alpha \left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} - \frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha}\right) \qquad \text{(XIX, 1—10)}$$

Din ultimele două ecuații rezultă :

$$\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = -\, x_2^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{(\partial x_2^\alpha)^2} \qquad \text{(XIX, 1—11)}$$

O ecuație similară rezultă pentru μ_1^β și G^β :

$$\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} = -\, x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{(\partial x_2^\beta)^2} \qquad \text{(XIX, 1—12)}$$

Deoarece $x_1^\alpha + x_2^\alpha = 1$, înlocuind în (XIX, 1—10) fracția molară x_2^α în funcție de x_1^α, se obține expresia :

$$\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = x_1^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{(\partial x_2^\alpha)^2} \qquad \text{(XIX, 1—13)}$$

și la fel o expresie în β :

$$\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta} = x_1^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{(\partial x_2^\beta)^2} \qquad \text{(XIX,1—14)}$$

Înlocuind ecuațiile (XIX, 1—10)—(XIX, 1—14) în (XIX, 1—3) și (XIX, 1—4) se obțin expresiile complete pentru echilibrele eterogene bicomponente, bifazice :

$$\frac{\Delta H_1}{T}\, dT - \Delta V_1\, dP - x_2^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{(\partial x_2^\alpha)^2}\, dx_2^\alpha + x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{(\partial x_2^\beta)^2}\, dx_2^\beta = 0 \qquad \text{(XIX, 1—15)}$$

$$\frac{\Delta H_2}{T}\, dT - \Delta V_2\, dP + x_1^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{(\partial x_2^\alpha)^2}\, dx_2^\alpha - x_1^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{(\partial x_2^\beta)^2}\, dx_2^\beta = 0 \qquad \text{(XIX, 1—16)}$$

Rezultate de importanță deosebită se obțin considerînd succesiv constante fiecare din cele 4 variabile independente : T, P, x_2^α, x_2^β.

a) La presiune constantă, $dP = 0$ și ecuațiile precedente devin :

$$\frac{\Delta H_1}{T} - x_2^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{(\partial x_2^\alpha)^2}\, dx_2^\alpha + x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{(\partial x_2^\beta)^2}\, dx_2^\beta = 0 \qquad \text{(XIX, 1—17)}$$

$$\frac{\Delta H_2}{T} + x_1^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{(\partial x_2^\alpha)^2}\, dx_2^\alpha - x_1^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{(\partial x_2^\beta)^2}\, dx_2^\beta = 0 \qquad \text{(XIX, 1—18)}$$

BCUIAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înmulțind prima ecuație cu x_1^β, a doua cu x_2^β și adunînd rezultatele, se obține :

$$\frac{x_1^\beta \Delta H_1 + x_2^\beta \Delta H_2}{T} \mathrm{d}T + \frac{\partial^2 G^\alpha}{(\partial x_2^\alpha)^2} (x_1^\alpha x_2^\beta - x_2^\alpha x_1^\beta) \mathrm{d}x_2^\alpha = 0 \qquad \text{(XIX, 1—19)}$$

Deoarece :

$$x_1^\alpha x_2^\beta - x_2^\alpha x_1^\beta = x_2^\beta - x_2^\alpha$$

din (XIX, 1—19) rezultă :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2^\alpha}\right)_P = \frac{T(x_2^\alpha - x_2^\beta) \dfrac{\partial^2 G^\alpha}{(\partial x_2^\alpha)^2}}{x_1^\beta \Delta H_1 + x_2^\beta \Delta H_2} \qquad \text{(XIX, 1—20)}$$

Pentru faze stabile, semnul citului diferențial $\left(\dfrac{\partial T}{\partial x_2^\alpha}\right)_P$ depinde de semnul entalpiilor de trecere și de diferența dintre fracțiile molare ale componentului al doilea în cele două faze.

Printr-un calcul asemănător se obține pentru componentul al doilea aflat în faza β :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2^\beta}\right)_P = \frac{T(x_2^\alpha - x_2^\beta) \dfrac{\partial^2 G^\beta}{(\partial x_2^\beta)^2}}{x_1^\alpha \Delta H_1 + x_2^\alpha \Delta H_2} \qquad \text{(XIX, 1—21)}$$

Dacă compozițiile celor două faze sînt identice, $x_2^\alpha = x_2^\beta$ și din ecuațiile (XIX, 1—20) și (XIX, 1—21) rezultă :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2^\alpha}\right)_P = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x_2^\beta}\right)_P = 0 \qquad \text{(XIX, 1—22)}$$

Aceste relații reprezintă *teorema I* a lui *Gibbs-Konovalov*, care poate fi enunțată în felul următor : *La echilibrul dintre două faze de aceeași compoziție ale unui sistem binar, temperatura lor de coexistență trece printr-o valoare extremă (maximă, minimă) sau punct de inflexiune, cu tangentă orizontală.*

Reciproca teoremei este încă valabilă : *Dacă temperatura de coexistență la echilibrul dintre două faze ale unui sistem binar trece, la presiune constantă, printr-o valoare extremă, atunci cele două faze trebuie să aibă aceeași compoziție.*

b) Pentru treceri izoterme, $\mathrm{d}T = 0$ și ecuațiile (XIX, 1—15), (XIX, 1—16) devin :

$$\Delta V_1 \mathrm{d}P + x_2^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{(\partial x_2^\alpha)^2} \mathrm{d}x_2^\alpha - x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{(\partial x_2^\beta)^2} \mathrm{d}x_2^\beta = 0 \qquad \text{(XIX, 1—23}$$

$$\Delta V_2 \mathrm{d}P - x_1^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{(\partial x_2^\alpha)^2} \mathrm{d}x_2^\alpha + x_1^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{(\partial x_2^\beta)^2} \mathrm{d}x_2^\beta = 0 \qquad \text{(XIX, 1—24)}$$

Procedînd ca în cazul trecerii izobare se obțin expresiile :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2^\alpha}\right)_T = - \frac{(x_2^\alpha - x_2^\beta) \dfrac{\partial^2 G^\alpha}{(\partial x_2^\alpha)^2}}{x_1^\beta \Delta V_1 + x_2^\beta \Delta V_2} \qquad \text{(XIX, 1—25)}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2^\beta}\right)_T = - \frac{(x_2^\alpha - x_2^\beta) \dfrac{\partial^2 G^\beta}{(\partial x_2^\beta)^2}}{x_1^\alpha \Delta V_1 + x_2^\alpha \Delta V_2} \qquad \text{(XIX, 1—26)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La compoziții identice ale celor două faze $x_2^\alpha = x_2^\beta$ și în consecință :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2^\alpha}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial x_2^\beta}\right)_T = 0 \qquad \text{(XIX, 1—27)}$$

Aceste relații formează expresia *teoremei a II-a* a lui *Gibbs-Konovalov* : *Dacă în succesiunea stărilor izoterme de echilibru ale unui sistem binar, format din două faze, compozițiile acestora sînt egale, atunci presiunea lor trece printr-o valoare extremă. Și reciproc : în punctele în care presiunea sistemului trece printr-o valoare extremă, fazele sale trebuie să aibă aceeași compoziție.*

2. ECUAȚIA GENERALĂ A LUI CLAUSIUS-CLAPEYRON

Cînd x_2^α = constant, ecuațiile (XIX, 1—15) și (XIX, 1—16) urmează să conțină numai termenii în x^β :

$$\frac{\Delta H_1}{T}\,dT - \Delta V_1\,dP + x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{(\partial x_2^\beta)^2}\,dx_2^\beta = 0 \qquad \text{(XIX, 2—1)}$$

$$\frac{\Delta H_2}{T}\,dT - \Delta V_2\,dP - x_1^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{(\partial x_2^\beta)^2}\,dx_2^\beta = 0 \qquad \text{(XIX, 2—2)}$$

Procedînd ca în cazurile a) și b) de mai sus și formînd citul diferențial $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{x_2^\alpha}$, se obține expresia :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{x_2^\alpha} = \frac{x_1^\beta \Delta H_1 + x_2^\beta \Delta H_2}{T(x_1^\beta \Delta V_1 + x_2^\beta \Delta V_2)} \qquad \text{(XIX, 2—3)}$$

care reprezintă ecuația generalizată a lui Clausius-Clapeyron. O ecuație similară se obține și pentru x_2^β = constant.

În cazul unui sistem binar format dintr-o fază lichidă și una de vapori, pentru care este valabilă legea gazelor ideale :

$$\Delta V_1 = \Delta V_2 = V^v - V^l \sim V^v = \frac{RT}{P}$$

iar ecuația precedentă devine :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{x_2^\alpha} = \frac{x_1^\beta \Delta H_1 + x_2^\beta \Delta H_2}{RT^2} \qquad \text{(XIX, 2—4)}$$

În sfîrșit dacă sistemul este monocomponent, $x_2^\beta \to 0$, $x_1^\beta \to 1$ iar ΔH_1 reprezintă căldura latentă de vaporizare. Regăsim astfel forma (XV, 2—11) a ecuației lui Clausius-Clapeyron. Aplicînd aceleași simplificări ecuației (XIX, 2—3), obținem forma (XV, 2—8), dedusă direct, ca și (XV, 2—11), pentru sisteme monocomponente.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL XX

SISTEME TRI- ŞI MULTICOMPONENTE

Dintre aceste sisteme, ne vom opri numai asupra cîtorva mai importante. Pentru studiul lor, o însemnătate deosebită revine reprezentărilor grafice adecvate. Astfel, pentru sistemele ternare se utilizează curent reprezentarea într-un triunghi echilateral, de care urmează să ne ocupăm mai întîi.

1. REPREZENTAREA ÎNTR-UN TRIUNGHI

În triunghiul echilateral ABC, vîrful A reprezintă componentul A pur, şi tot astfel punctele B, C reprezintă componentele pure B, C (fig. XX—1). Punctele de pe latura AB reprezintă amestecuri binare din cele două componente A, B începînd de la componentul A pur, trecînd prin amestecuri cu fracţii molare crescătoare în B şi sfîrşind în B pur. La fel, punctele de pe latura AC corespund amestecurilor binare din componentele A şi C iar cele de pe latura BC, amestecurilor binare din componentele B, C.

Să considerăm acum un punct P în interiorul triunghiului, prin care să ducem paralele la cele trei laturi ale acestuia. Din P se poate ajunge la latura BC atît pe paralele la AC cît şi pe paralela la AB. Ambele segmente de dreaptă formează între ele un unghi de 60° iar cu segmentul interceptat pe latura BC, ele formează un triunghi echilateral. Cele două

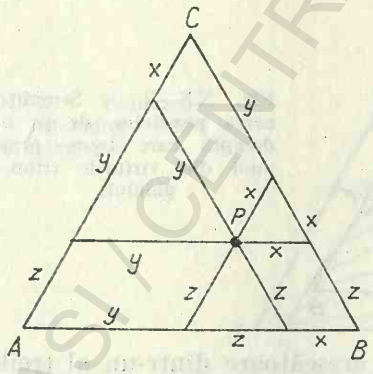


Fig. XX—1. — Reprezentarea în triunghi.

segmente sînt deci egale ; ele au fost notate cu x. Din P se poate ajunge la latura AC pe paralelele la AB şi BC, parcurgînd, în ambele cazuri, acelaşi segment de dreaptă, y. În fine, la latura AB se poate ajunge din punctul P, parcurgînd distanţa z. Aşa cum rezultă din figură, suma $x + y + z$ este egală cu latura triunghiului. Punctul P reprezintă un amestec ternar de compoziţiile x în componentul A, y în B şi z în C. Compoziţiile pot fi exprimate în procente ponderale, procente molare sau fracţii molare.

Sînt ușor de identificat amestecurile care corespund unei drepte paralelă cu una din laturile triunghiului. Astfel, pe paralela la AB, prin punctul P, sînt punctele care se găsesc la aceeași depărtare z de dreapta AB. Ele reprezintă amestecuri ternare care au același conținut z în componentul C și un conținut $x + y$ în A și B, de diferite rapoarte $x : y$. În mod analog se identifică semnificarea punctelor de pe celelalte paralele la laturile triunghiului.

La fel de ușor se poate amplasa în interiorul triunghiului ABC punctul care corespunde unui amestec ternar de compoziția x, y, z. În acest scop, se ia pe latura AB, conținutul y și prin extremitatea segmentului se duce o paralelă la AC, pe care se vor găsi toate amestecurile de conținut y în componentul B. Se ia apoi segmentul x, de la vîrful B, pe aceeași latură AB, și prin punctul astfel determinat se duce o paralelă la latura BC, pe care se așază punctele cărora le revine același conținut x, în componentul A. Punctul P de intersecție a celor două paralele reprezintă amestecul ternar dat. Prin același punct P trece, evident, și paralela la AB dusă la distanța z de A.

Important este să se determine amestecurile reprezentate prin punctele de pe o dreaptă care trece prin unul din vîrfurile A, B, C. În figura XX—2 este dusă dreapta CD care trece prin C. Între diferitele segmente de dreaptă există relațiile:

$$PF : DB = CP : CD, \quad EP : AD = CP : CD$$

$$PF : DB = EP : AD, \text{ sau } PF : PE = DB : AD$$

Pentru toate punctele de pe dreapta CD, raportul $x : y$ rămîne constant. Pentru aceste puncte variază numai z și deci $(x + y)$ dar nu raportul $x : y$. Dacă spre exemplu, formăm un amestec binar D într-un anumit

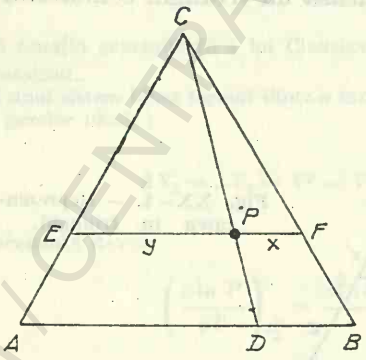


Fig. XX—2. — Semnificarea punctelor de pe o dreaptă care trece prin unul din vîrfurile triunghiului.

raport $x : y$ și adăugăm cantități crescătoare dintr-un al treilea component C, amestecul rezultat este reprezentat prin puncte de pe dreapta CD, căci raportul $x : y$ nu variază în urma adaosurilor. Dacă considerăm un amestec ternar P din care îndepărtăm componentul C, compoziția amestecului evoluează după dreapta CD spre punctul D.

În sfîrșit, dacă dorim să atribuim unui amestec ternar, la temperatură constantă, presiuni determinate P, atunci se poartă aceste presiuni perpendicular pe suprafața triunghiului din figura XX—1. Dacă acestor

amestecuri, la presiune constantă, voim să le atribuim diferite temperaturi T, ducem aceste temperaturi perpendicular pe suprafaţa triunghiului.

2. SISTEMUL CELOR TREI LICHIDE

Un sistem format din trei lichide implică trei posibilităţi, pe care le vom considera în cele ce urmează.

Să considerăm un amestec ternar format din lichidele A, B, C, dintre care, la temperatură şi presiune constantă, o pereche de lichide B, C sînt numai parţial miscibile, pe cînd celelalte două perechi A, B şi A, C prezintă miscibilitate completă[1]. Atunci, amestecurile binare de compoziţii cuprinse între b, c se separă într-un amestec de compoziţii b, mai bogat în B şi un al doilea amestec c, mai bogat în componentul C: fig. XX—3. Să adăugăm sistemului o mică cantitate din componentul A. Acesta fiind complet miscibil atît cu B cît şi cu C, se va distribui între cele două straturi care devin amestecuri *ternar conjugate*. Compoziţiile celor două soluţii vor fi date prin alte puncte din interiorul triunghiului, spre exemplu prin b', c'. Aceste puncte pot fi unite prin dreapta $b'c'$ care se îndepărtează de orizontală odată cu înaintarea spre dreapta, ceea ce arată că componentul A este mai solubil în amestecul mai bogat în componentul C. Pe măsură ce se adaugă cantităţi crescătoare din componentul A, odată cu creşterea solubilităţii acestuia în cele două amestecuri separate, creşte miscibilitatea componentelor B, C, compoziţia celor două amestecuri se apropie şi liniile de legătură dintre ele se scurtează. În punctul P,

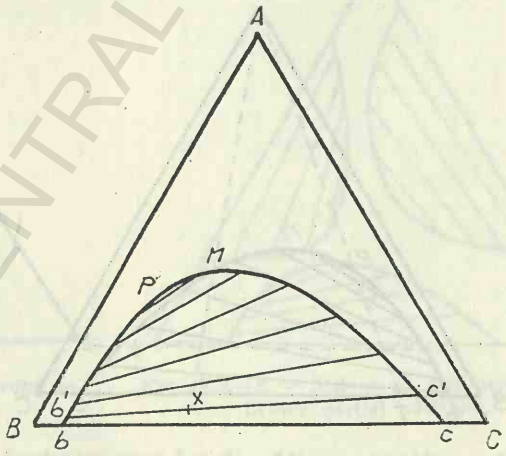


Fig. XX—3. — Reprezentarea sistemului celor trei lichide.

cele două amestecuri conjugate ajung la aceeaşi compoziţie, ele confundîndu-se într-un amestec unic. Punctul P este numit *punct critic* al sistemului.

Curba bPc care uneşte compoziţiile amestecurilor ternar conjugate este denumită *curbă binodală*; ea prezintă un punct de maxim M care

[1] Vezi şi § XIII, 4.

nu coincide, în general, cu punctul P. Numai cînd componentul A se distribuie în mod egal între cele două amestecuri conjugate, punctele P și M coincid.

Oricare punct în afara curbei bPc reprezintă un amestec ternar de lichide. Conform regulii fazelor, un sistem cu trei componente are două grade de libertate, afară de temperatură și presiune; el poate fi complet definit fixînd compoziția a două componente. În interiorul curbei binodale bPc, două amestecuri lichide de compoziții date de puncte adecvate de pe curbă, sînt în echilibru. Sistemul are un singur grad de libertate (la temperatură și presiune constantă) și o concentrație care permite fixarea unuia dintre amestecurile de pe curba binodală, definește complet sistemul. Spre exemplu, un amestec de compoziția x va consta din amestecurile b', c' care reprezintă extremitățile liniei de legătură care trece prin x. Cantitățile amestecurilor stau în raportul $x\,c' : x\,b'$.

Cu ajutorul curbei binodale se pot obține informații privind proprietățile sistemului de trei lichide considerat aici. Spre exemplu, dacă unui amestec r, format din componentele B,C i se adaugă cantități crescătoare din A, compoziția sistemului evoluează după dreapta Ar, așa cum s-a arătat mai înainte (fig. XX—4). Din punctele în care Ar se intersectează cu dreptele de legătură se vede că proporția amestecurilor mai bogate în B din stînga scade continuu pînă în punctul s unde dispare complet, rămînînd un singur amestec. Același fenomen are loc pentru oricare amestec din B și C, cu excepția punctului t: dreapta At trecînd prin punctul P, în loc de dispariția unuia din amestecurile conjugate, ambele subsistă dar compozițiile lor se apropie, pentru ca în P să devină identice.

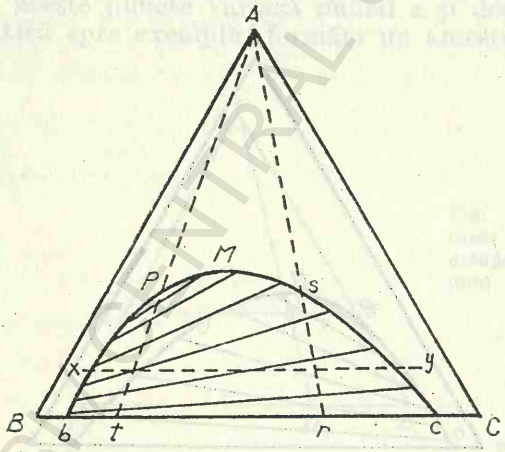


Fig. XX—4. — Reprezentarea sistemului tricomponent cu două lichide parțial miscibile.

O mențiune merită schimbarea produsă cînd proporția din componentul A este menținută constantă și se variază cantitățile celorlalte două componente, de-a lungul dreptei xy spre exemplu. Pînă în x sistemul constă dintr-o singură fază lichidă dar ajungînd la curba nodală, încep să se formeze două amestecuri conjugate. Pe măsură ce compoziția sistemului se deplasează spre y, cantitatea relativă din amestecul din stînga scade iar cea din dreapta crește. Cînd dreapta curbei binodale este atinsă, amestecul din stînga dispare complet și sistemul se reduce la o singură fază lichidă.

Fenomenul acesta de trecere de la un amestec la două şi din nou la unul singur se petrece atît timp cît lichidul va conţine din componentul A mai puţin decît revine punctului de maxim *M*. Dacă compoziţia iniţială se află între *P* şi *M*, separarea fazei lichide în două amestecuri are loc într-un sistem cu un conţinut mai mare în componentul A decît punctul *P*. Se spune că amestecul prezintă *solubilitate regresivă*.

Dintre numeroasele sisteme de trei lichide cu o pereche din acestea parţial miscibile menţionăm : Pb + Ag + Zn în stare lichidă în care plumbul şi zincul sînt numai parţial miscibile; Pb + Zn + Sn; apă + acid acetic + cloroform, unde apa şi cloroformul sînt parţial miscibile; apă + + fenol + acetonă, unde apa şi fenolul reprezintă lichidele parţial miscibile.

Cazul în care *două perechi de lichide sînt parţial miscibile* este reprezentat în figura XX—5. Dacă lichidele A, B şi B, C sînt parţial miscibile, se formează două curbe binodale cu linii proprii de legătură şi puncte critice. Proprietăţile lor sînt identice cu cele discutate mai înainte şi o analiză mai amănunţită a cazului nu este necesară. Ca exemplu putem cita sistemul : apă + alcool etilic + nitrilul acidului succinic, unde apa şi alcoolul etilic sînt complet miscibile : apă + fenol + anilină, anilina şi fenolul fiind complet miscibile.

În sistemele în care *toate trei lichidele sînt parţial miscibile* se formează trei curbe binodale separate : fig. XX—6. Ca exemple de astfel de sisteme menţionăm : Fe + Zn + Pb; apă + eter + nitril al acidului succinic.

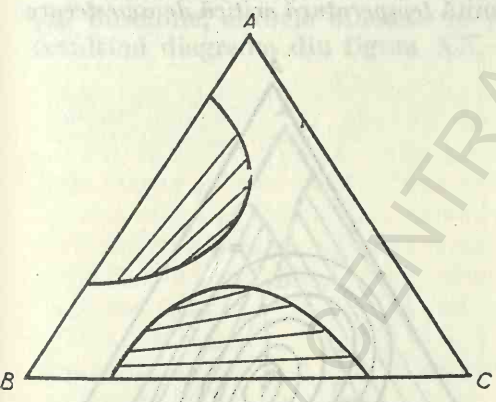


Fig. XX—5. — Sistem cu două perechi de lichide parţial miscibile.

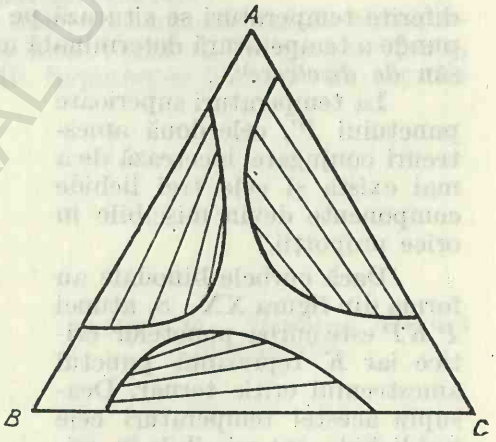


Fig. XX—6. — Sistem cu trei perechi de lichide parţial miscibile.

3. INFLUENŢA TEMPERATURII

Curbele binodale descrise mai înainte sînt curbe izoterme a căror formă se modifică cu temperatura, după variaţia solubilităţilor reciproce ale celor trei componente. Deoarece în cele mai multe cazuri solubilitatea creşte cu temperatura, vor fi considerate numai aceste cazuri. Pentru a

reprezenta influenţa temperaturii ar trebui utilizată o prismă triunghiulară, în care temperatura ar urma să fie marcată pe verticală. O secţiune la o temperatură anumită ar figura o diagramă particulară, la fel cu una din cele descrise mai înainte. Este însă preferabil să se înlocuiască modelul în spaţiu printr-un plan în care sînt reprezentate diferitele curbe binodale izoterme.

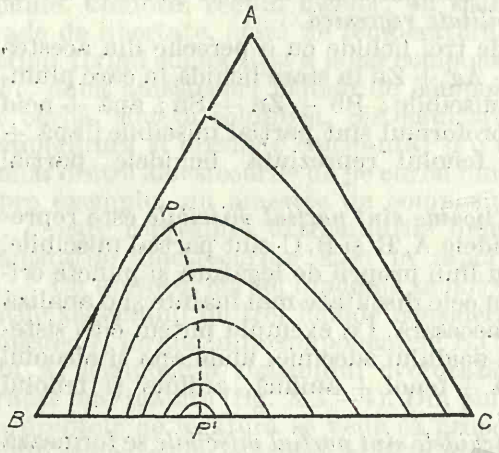


Fig. XX—7. — Influenţa temperaturii asupra unui sistem cu o singură pereche de lichide parţial miscibile.

În figura XX—7 este reprezentată influenţa temperaturii asupra rapoartelor de amestecare dintr-un sistem cu o singură pereche B, C de componente cu miscibilitate limitată. Cu creşterea temperaturii, solubilitatea reciprocă a acestor componente creşte şi curbele binodale limitează o arie tot mai mică. La temperaturi coborîte, aria limitată de o curbă se poate lărgi aşa ca aceasta să se intersecteze cu latura AB: componentele A,B devin la rîndul lor parţial miscibile ca şi componentele B,C. Punctele critice pentru diferite temperaturi se situează pe curba $P'P$. La fiecare punct P corespunde o temperatură determinată numită *temperatură critică de amestecare* sau *de dizolvare*[1].

La temperaturi superioare punctului P', cele două amestecuri conjugate încetează de a mai exista şi cele trei lichide componente devin miscibile în orice proporţii.

Dacă curbele binodale au forma din figura XX 8, atunci $P'KP$ este curba punctelor critice iar K reprezintă punctul amestecului critic ternar. Deasupra acestei temperaturi cele trei lichide sînt miscibile în oricare proporţie. Temperatura critică pentru amestecul binar B, C corespunde punctului P' în care curba binodală este tangentă la latura BC. La temperaturi superioare B şi C sînt miscibile în oricare proporţie. De observat că între temperaturile P', K, curbele binodale sînt închise cu două puncte critice

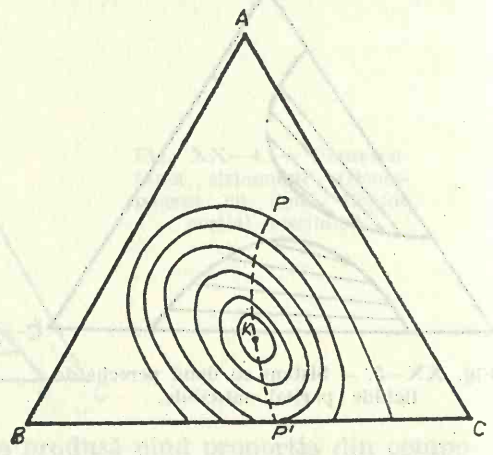


Fig. XX—8. — Sistem tricomponent cu temperatură critică de amestecare.

[1] Vol. II, 1, p. 828 şi următoare.

pentru fiecare temperatură. Curbele binodale din figura XX—8 redau comportarea sistemului apă + acetonă + fenol.

Şi la sistemele în care două perechi de componente sînt parţial miscibile, miscibilitatea parţială creşte cu creşterea temperaturii. Aria misci-

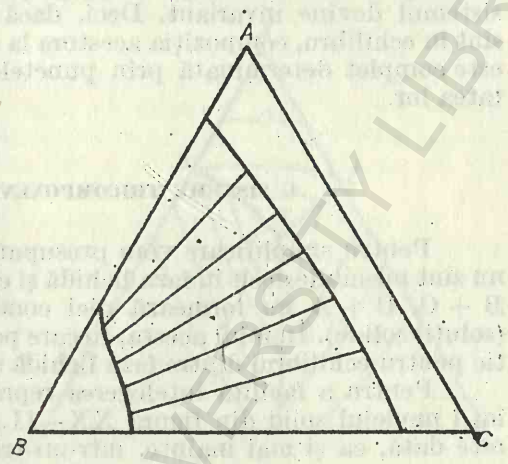


Fig. XX—9. — Sistem în care curba binodală formează o bandă.

bilităţii parţiale crescînd, curbele binodale se pot contopi pentru a forma o bandă : fig. XX—9. Este o comportare asemănătoare cu a sistemelor în care numai două componente sînt parţial miscibile.

Pentru sistemele în care toate trei componentele lichide sînt parţial miscibile, curbele binodale se pot întîlni chiar la temperaturi joase, rezultînd diagrama din figura XX—10. Suprafeţele libere de la colţurile

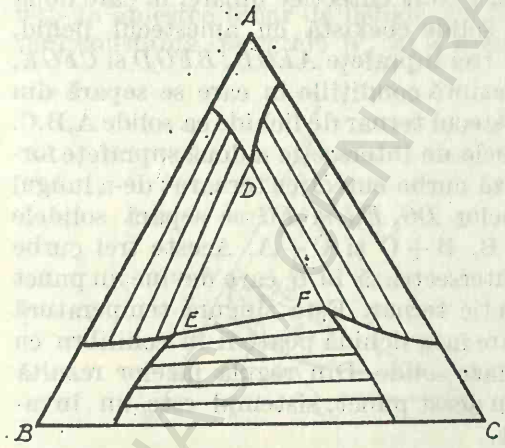


Fig. XX— 10. — Fuzionarea celor trei curbe binodale.

triunghiului reprezintă cîte o singură fază lichidă, pe cînd punctele din interiorul suprafeţelor traversate de linii de legătură implică două amestecuri lichide conjugate ale căror compoziţii sînt date de extremităţile liniilor de legătură care trec prin aceste puncte. În aria triunghiulară *DEF* se contopesc cele trei curbe binodale şi fiecare punct din această arie repre-

zintă trei amestecuri conjugate de lichide în echilibru, ale căror compoziţii sînt date prin punctele D, E, F. Neglijînd tensiunea de vapori, regula fazelor indică, pentru sistemul tricomponent şi trei faze, două grade de libertate. Deoarece temperatura şi presiunea sînt menţinute constante, sistemul devine invariant. Deci, dacă trei amestecuri lichide conjugate sînt în echilibru, compoziţia acestora la o temperatură şi presiune anumită, este complet determinată prin punctele D, E, F, independent de cantitatea lor.

4. SISTEME TRICOMPONENTE CU FAZE SOLIDE

Pentru simplificare vom presupune că cele trei componente A, B, C nu sînt miscibile decît în faza lichidă şi că cele trei perechi de solide A + B, B + C, C + A nu formează nici combinaţii, nici amestecuri cristaline (soluţii solide). În felul acesta, fiecare pereche dă o curbă simplă, cu eutectic pentru echilibrul dintre faza lichidă şi fazele solide.

Pentru a facilita înţelegerea reprezentării plane să considerăm mai întîi modelul solid din figura XX—11. Compoziţia diferitelor amestecuri este dată, ca şi mai înainte, într-un triunghi echilateral iar temperatura este marcată pe verticală. Fiecare faţă verticală a prismei triunghiulare rezultată, reprezintă un sistem de două componente. Astfel pentru componentele A, B, echilibrul lichid-solid este reprezentat prin curba ADB, pentru sistemele binare B, C şi A, C prin curbele BFC şi CEA. Punctele D, E, F sînt eutectice binare, în care două faze solide coexistă cu amestecul lichid. Cele trei suprafeţe $AEGD$, $BFGD$ şi $CFGE$, reprezintă condiţiile în care se separă din amestecul ternar de lichide ca solide A,B,C. Curbele de intersecţie a două suprafeţe formează curbe eutectice ternare : de-a lungul curbelor DG, FG şi EG se separă solidele A + B, B + C şi C + A. Aceste trei curbe se intersectează în G care devine un punct eutectic ternar. Este singura temperatură la care faza lichidă poate fi în echilibru cu trei faze solide. Din regula fazelor rezultă că, în acest punct, sistemul este un invariant.

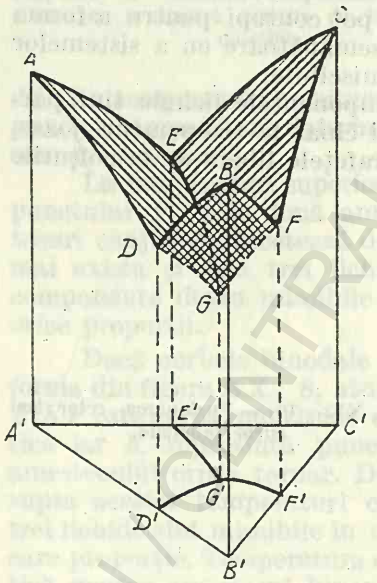


Fig. XX—11. — Reprezentarea unui sistem tricomponent cu faze solide.

Pentru reprezentarea stărilor de echilibru în plan, cele trei eutectice binare, eutecticul ternar şi curbele care le unesc sînt proiectate pe planul orizontal care formează baza prismei. Apoi, în acelaşi triunghi sînt trasate curbe care reprezintă secţiuni prin modelul solid, pentru un număr de temperaturi. Se obţine astfel diagrama din figura XX—12. Ca şi mai înainte, D, E, F reprezintă eutecticele binare iar G, eutecticul ternar. Curbele

DG, *EG* şi *FG* reprezintă condiţiile pentru separarea a două faze solide. Curbele marcate cu numere sînt secţiuni izoterme prin suprafeţele de pe modelul solid şi reprezintă astfel o fază solidă, cum ar fi componentele *A*, *B*, *C* care ocupă colţurile cele mai apropiate de curbă. La temperaturi crescătoare, secţiunile izoterme sînt indicate prin numerele 1, 2, 3, 4 etc. Temperatura secţiunii 2 este deasupra punctului eutectic *E* dar dedesubtul celorlalte; cea marcată cu 3 este deasupra eutecticelor *D* şi *E* iar 4 corespunde unei temperaturi deasupra celor două eutectice şi deasupra punctului de topire al componentului A.

Studiul sistemelor de acest fel este important pentru cunoaşterea proprietăţilor aliajelor metalice, al materialelor ceramice şi al sticlelor. Condiţiile sînt însă mai complicate din cauza formării de combinaţii chimice, de soluţii solide sau de modificări polimorfe.

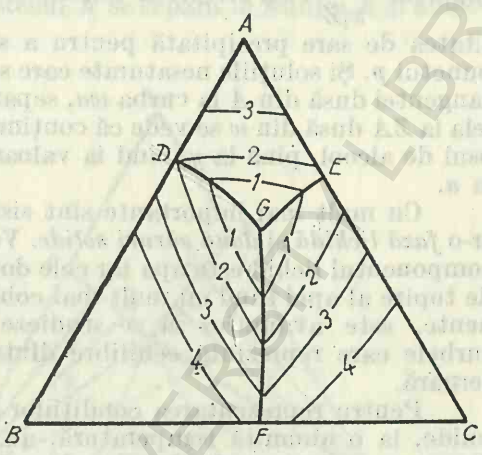


Fig. XX—12. — Proiecţia diagramei de fază a unui sistem tricomponent.

5. SISTEME CU O FAZĂ LICHIDĂ ŞI UNA SAU MAI MULTE FAZE SOLIDE

Vom începe cu prezentarea unui sistem format din soluţia unei sări într-un amestec binar de lichide. În figura XX—13, valabilă la temperatură constantă, punctele *W*, *A*, *Z* reprezintă apă pură, alcool etilic pur şi

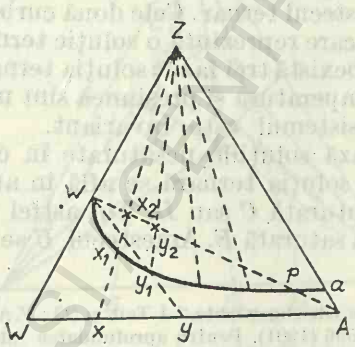


Fig. XX—13. — Diagrama unui sistem format din soluţia unei sări într-un amestec binar de lichide.

sare pură. Punctul *w* redă soluţia saturată de sare în apă, *a* o soluţie saturată de sare în alcool iar curba *wa*, solubilitatea sării în amestec de apă şi alcool. Domeniul de sub curba *wa* reprezintă amestecuri (soluţii) ternare *nesaturate*, pe cînd în domeniul *waz*, de deasupra curbei *wa*, soluţiile ternare sînt separate în sarea solidă *Z* şi soluţiile saturate corespunzătoare.

Adăugînd alcool în soluţia apoasă saturată w, pentru precipitarea sării, sistemul evoluează după dreapta wA. În punctul x_2 este precipitată o cantitate de sare, egală cu produsul dintre cantitatea întregului sistem[1] şi raportul $\frac{x_1x_2}{x_1Z}$. La creşterea adaosurilor de alcool, creşte mai întîi cantitatea de sare precipitată pentru a scădea apoi, devenind astfel nulă în punctul p. Şi soluţiile nesaturate care se află între w şi intersecţia cu WZ a tangentei dusă din A la curba wa, separă sare la adaos de alcool. Din paralela la ZA dusă din w se vede că conţinutul de apă creşte mai întîi la adaosul de alcool, pînă la y_1 cînd ia valoarea de saturaţie; de aici scade pînă la a.

Cu mult mai importante sînt sistemele tricomponente formate dintr-o *fază lichidă* şi *două săruri solide*. Vom considera numai sisteme în care componentul lichid este apa iar cele două săruri au un ion comun. Punctul de topire al apei fiind cu mult mai coborît decît al celorlalte două componente, este avantajos să se studieze sisteme izoterme şi să se traseze curbele care reprezintă echilibre dintre sărurile solide şi soluţia lichidă ternară.

Pentru reprezentarea condiţiilor de echilibru dintre soluţie şi fazele solide, la o anumită temperatură, au fost utilizate mai multe feluri de diagrame. Astfel, van't Hoff[2] şi Jänecke[3] s-au folosit de diagrame rectangulare. În timpul din urmă se utilizează de preferinţă reprezentarea în triunghiul echilateral, care va fi adoptată în cele ce urmează.

Dacă nu se formează nici hidraţi nici combinaţii între cele două săruri, diagrama de echilibru, la temperatură şi presiune constantă, este reprezentată în figura XX—14. Punctele S_1, S_2, W reprezintă cele două săruri solide, pure şi apa pură. Punctul A redă soluţia saturată în S_1. Punctele dintre A şi W corespund soluţiilor nesaturate în S_1. Curba $ACDF$ corespunde la soluţii saturate în S_1 care conţin cantităţi crescătoare din sarea S_2: este curba izotermă de solubilitate a sării S_1 în amestecuri ternare. La fel se prezintă soluţia saturată de S_2 în apă: BEF reprezintă curba izotermă de solubilitate a sării S_2 în amestecul ternar. Cele două curbe de solubilitate se intersectează în punctul F care reprezintă o soluţie ternară saturată în ambele săruri. În acest punct coexistă trei faze: soluţia ternară şi cele două faze solide S_1 şi S_2. Deoarece temperatura şi presiunea sînt menţinute constante, potrivit regulii fazelor sistemul este invariant.

În domeniul $WAFB$, se situează soluţiile nesaturate în cele două săruri. Dacă un punct Y sau X din soluţia ternară se află în aria AFS_1, amestecul se separă în S_1 şi soluţia saturată C sau D. Tot astfel soluţia V din aria BFS_2 se separă în S_2 şi soluţia saturată E. Amestecul U se separă în

---

[1] F. A. H. Schreinemakers, „Die ternäre Gleichgewichte," I Teil, p. 23; F.A.H. Schreinemakers, W. C. de Boat, *Z. phys. Chem.*, **65**, 556 (1901). Pentru aprofundarea studiului sistemelor ternare, a se vedea numeroasele lucrări ale lui Schreinemakers şi colab.: *Z. phys. Chem.*: **11**, 81 (1893); **23**, 417, 649 (1897); **25**, 543 (1898); **27**, 120 (1898); **29**, 577 (1899); **30**, 460 (1899); **33**, 74, 78 (1900); **35**, 459 (1900); **39**, 485 (1902); **40**, 440 (1902); **41**, 331 (1902); **43**, 305 (1903); **47**, 445 (1904); **48**, 257 (1904); **55**, 73 (1906); **65**, 576 (1909); **69**, 557 (1909).

[2] J. H. van't Hoff, „Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen", Leipzig, 1798; „Zur Bildung der, ozeanischen Salzablagerungen", Braunschweig, 1905.

[3] E. Jänecke, „Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre", Halle, 1908.

soluţia saturată F şi amestecul G de săruri pure. Cantităţile de soluţie saturată F şi de amestec de săruri G stau în raportul $\frac{GU}{UF}$ iar cantităţile din S_1 şi S_2 în raportul $\frac{GS_2}{GS_1}$. La fel amestecul R se separă în soluţia F şi amestecul de săruri H.

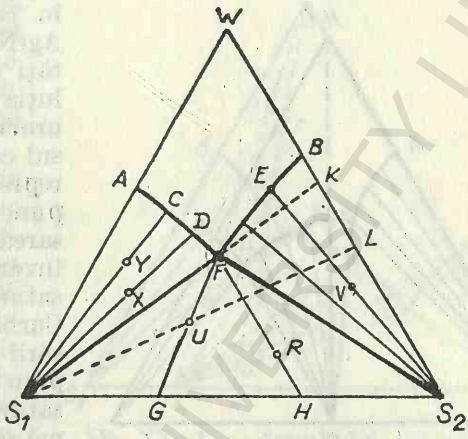


Fig. XX—14. — Diagrama de echilibru dintre apă şi două săruri.

Cunoaşterea echilibrului dintre soluţiile ternare saturate şi sărurile pure componente îşi găseşte aplicaţii practice la separarea prin evaporare a sărurilor componente. Astfel, la vaporizare izotermă a unei soluţii C, sistemul evoluează, aşa cum arată săgeata, spre D : fig. XX—15. În D

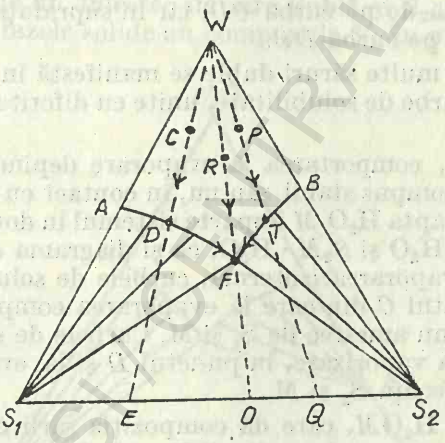


Fig. XX—15. — Separarea sărurilor componente dintr-o soluţie ternară.

încep să se separe cristale din S_1 şi în timp ce cristalizarea continuă, compoziţia soluţiei saturate evoluează spre F. În acest punct începe să cristalizeze şi S_2. Compoziţia soluţiei rămînînd constantă la continuarea vaporizării, se separă un amestec din cele două săruri, pentru ca la uscare să rămînă amestecul O. În mod analog, decurge şi cristalizarea soluţiei P. Din soluţia R rezultă, la evaporare, soluţia F care separă de la început ambele săruri S_1 şi S_2 fără a-şi schimba compoziţia. La uscare cele două

săruri se găsesc în amestec solid în aceleaşi proporţii ca şi în soluţia saturată F. Dacă se urmăreşte vaporizarea soluţiei C pînă ce sistemul ajunge în F, se pot separa numai cristale din componentul S_1.

În figura XX—16 este reprezentată diagrama unui sistem tricomponent în care din sărurile simple S_1, S_2 *se formează sarea dublă anhidră*, de compoziţia M. Un exemplu, studiat de Schreinemakers[1], îl constituie sistemul $AgNO_3 + NH_4NO_3 + H_2O$, în care se formează sarea dublă $Ag(NH_4)(NO_3)_2$. Dizolvind cantităţi crescătoare de sare S_2 în soluţia A saturată în S_1, aceasta din urmă începe să se depună. Procesul continuă după curba AC care reprezintă soluţia saturată. În punctul C începe să cristalizeze sarea dublă M. Punctul C este un invariant în care coexistă o soluţie saturată şi două faze solide S_1 şi M. Curba CD reprezintă solubilitatea sării duble. D este un al doilea punct invariant, în care din soluţia saturată în M şi S_2, aceste din urmă săruri se separă ca faze solide.

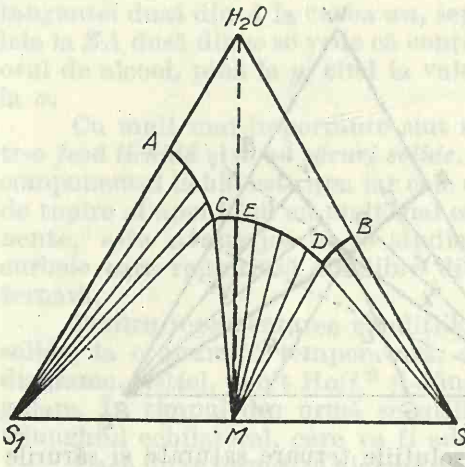


Fig. XX — 16. — Formarea unei sări duble stabilă în contact cu apa.

Suprafaţa H_2O, $ACDB$ reprezintă soluţii nesaturate. O soluţie din domeniul S_1AC se separă în sarea S_1 şi o soluţie saturată; în suprafaţa CMD, separarea se face în sare dublă M şi soluţie saturată de pe curba CD, iar în suprafaţa DS_2B, în sare S_2 şi soluţia saturată de pe curba DB.

Formarea a două sau mai multe săruri duble se manifestă în formarea unui număr echivalent de curbe de solubilitate, unite cu diferite puncte prin linii de legătură.

Dacă există o sare dublă, comportarea la evaporare depinde după cum aceasta se prezintă ca un compus stabil sau nu, în contact cu apa. În primul caz se poate vedea că dreapta H_2O M împarte sistemul în două părţi independente juxtapuse: S_1M. H_2O şi $S_2M \cdot H_2O$, ca şi diagrama de echilibru din figura XVI—2. La evaporarea izotermă, curbele de solubilitate AC sau EC vor forma invariantul C din care la evaporarea completă rămîne un reziduu compus dintr-un amestec de S_1 şi M. Curbele de solubilitate ED şi BD se vor întîlni, la vaporizare, în punctul D şi la evaporare completă va rezulta un amestec din S_2 şi M.

În al doilea caz, dreapta H_2OM, care dă compoziţia sării duble M taie curba de solubilitate AC în punctul m: fig. XX—17. Ea nu mai împarte sistemul în două părţi echivalente, ca în cazul precedent şi fenomenele care însoţesc evaporarea apei sînt diferite. Spre exemplu, soluţia l în care S_1 şi S_2 se găsesc în aceeaşi proporţie ca şi în sarea dublă M, începe să depună în m, în urma evaporării apei, sare solidă S_1 şi compoziţia solu-

[1] E. A. H. Schreinemakers, *Z. phys. Chem.*, **65**, 576 (1909).

ţiei saturate evoluează pe curba mC, unde începe să se separe şi sarea dublă. Raportul dintre S_1 şi S_2 este în punctul C, mai mic decît în sarea dublă M : pentru ca depunerea acesteia să continue, trebuie ca S_1 iniţial separată, să se dizolve. Soluţia care prezintă această comportare se numeşte *incongruent saturată*. Dacă evaporarea se continuă, sarea S_1 separată se redizolvă şi sarea dublă continuă să se depună, rămînînd singură ca reziduu. Soluţiile nesaturate, reprezentate prin puncte din stînga soluţiei l, se comportă la fel.

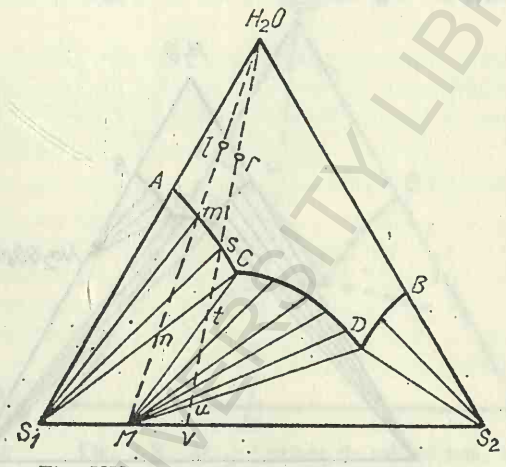


Fig. XX—17. — Sarea dublă este instabilă în contact cu apa.

Soluţia nesaturată r, din dreapta soluţiei l, evoluează la evaporare după dreapta H_2OS, unde începe să se separe sarea solidă S_1. În C, sarea S_1 se redizolvă dar după dispariţia sa, sistemul este reprezentat prin punctul t. Deoarece nu mai există decît o singură fază solidă (sarea dublă), sistemul nu mai este invariant şi compoziţia fazei lichide evoluează de la C la D, iar sistemul de la t la u, separînduse tot timpul sare dublă. În D sistemul redevine invariant, compoziţia soluţiei se menţine constantă, în timp ce se depune un amestec de sare dublă şi S_2. Cînd evaporarea apei este terminată, fazele solide au compoziţia V. În punctul D soluţia este *congruent saturată* şi evaporarea decurge normal, începînd să se depună fie sare dublă, după curba DC, fie sarea S_2 după DB.

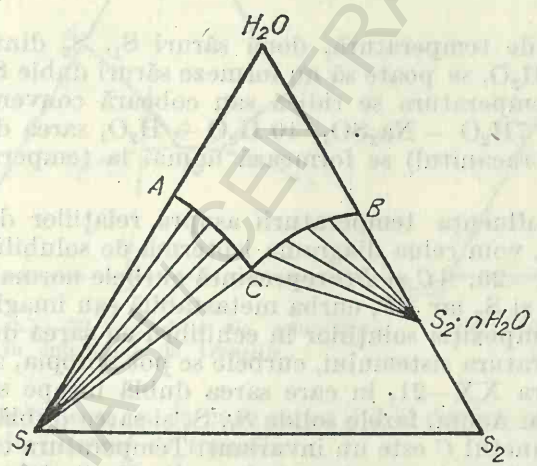


Fig. XX — 18. — Una din săruri formează cu apa un hidrat.

Să menţionăm şi cazul cînd sarea S_2 nu se separă sub formă anhidră, ci sub forma unui hidrat $S_2 \cdot nN_2O$: fig. XX—18. De-a lungul curbei AC

se separă sarea anhidră S_1, de-a lungul curbei CB, sarea hidratată $S_2 \cdot nH_2O$.

În unele cazuri se pot forma atît sarea anhidră S_2 cît și hidratul $S_2 \cdot nH_2O$. Așa se comportă sistemul $NaCl—Na_2SO_4 — H_2O$ între 17,9 și 32,4°C: fig. XX—19. De-a lungul curbei AC se separă NaCl, de-a lungul

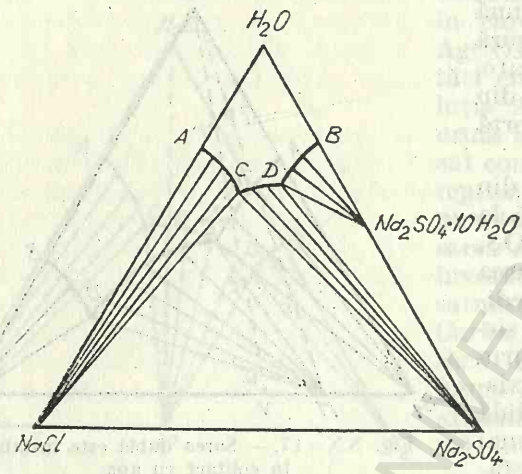


Fig. XX — 19. — Sistemul $NaCl—Na_2SO_4—H_2O$.

curbei CD, sulfatul de sodiu anhidru Na_2SO_4, iar de-a lungul curbei DB, hidratul $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$.

6. PUNCT DE TRANZIȚIE PENTRU FORMARE DE SĂRURI DUBLE

În condiții anumite de temperatură, două săruri S_1, S_2 dintr-un sistem tricomponent $S_1\ S_2\ H_2O$, se poate să nu formeze săruri duble $S_1\ S_2$, dar ele o pot face cînd temperatura se ridică sau coboară convenabil. Astfel, în sistemul $MgSO_4 \cdot 7H_2O — Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O — H_2O$, sarea dublă $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (astracanitul) se formează numai la temperaturi de peste 22°C.

Pentru a învedera influența temperaturii asupra relațiilor dintre sărurile constituente S_1, S_2, vom relua diagrama izotermă de solubilitate. În diagrama din figura XX—20, AC și BC reprezintă curbele normale de solubilitate ale sărurilor S_1 și S_2 iar EF, curba metastabilă sau imaginară a sării duble, care ar da compoziția soluțiilor în echilibru cu sarea dublă. Coborînd sau urcînd temperatura sistemului, curbele se pot apropia, ajungînd în condițiile din figura XX—21, în care sarea dublă începe să fie stabilă în contact cu soluția. Acum, fazele solide S_1, S_2 și sarea dublă sînt în echilibru cu soluția și punctul C este un invariant. Temperatura corespunzătoare constituie *punctul* sau *temperatura de tranziție*. Variind în continuare temperatura, se poate ajunge ca sarea dublă M să fie stabilă în contact cu soluția, dar instabilă în contact cu apa: fig. XX—22. Dreapta $H_2O\ M$ taie curba AC, de-a lungul căreia se depune sarea S_1. Variația în continuare a temperaturii poate duce la curbele din figura XX—23, cînd

sarea dublă este stabilă și în contact cu apa. În fine, variind mai departe temperatura, se poate ajunge la curbe asemănătoare cu cele din figura XX—16. Intervalul dintre temperatura la care începe separarea sării duble

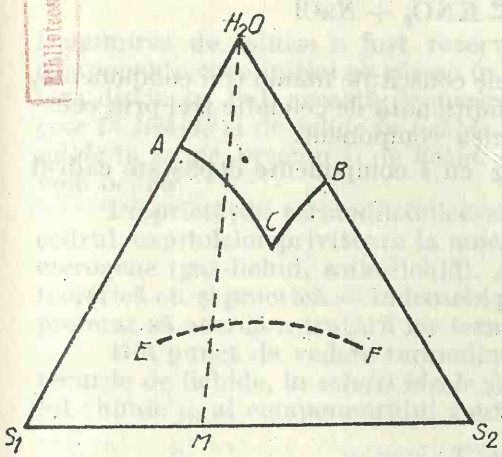


Fig. XX—20. — Curbele de solubilitate sînt exterioare intervalului de tranziție.

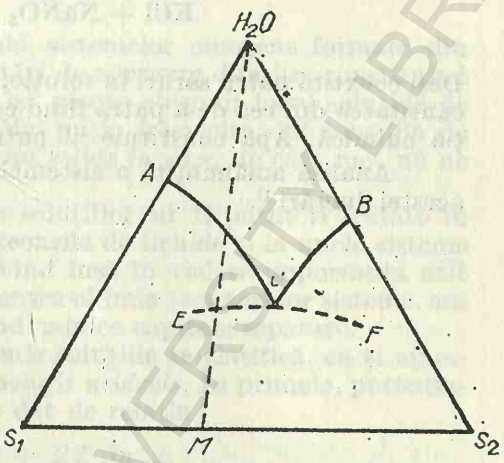


Fig. XX—21. — Curbele de solubilitate, la temperatura de tranziție.

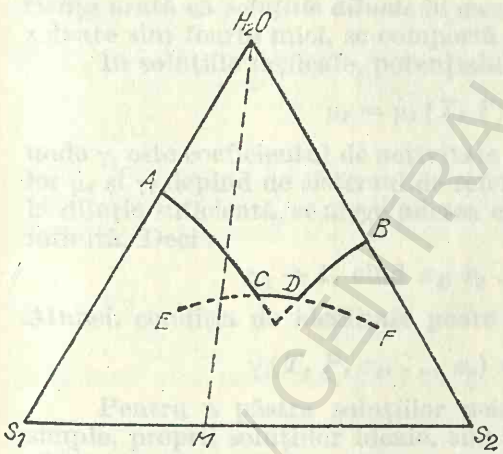


Fig. XX—22. — Curbele de solubilitate, în intervalul de tranziție.

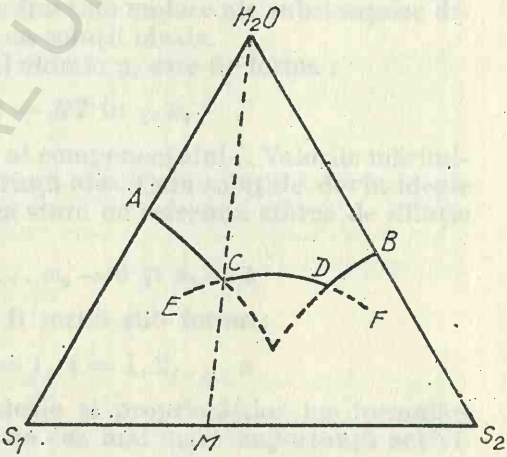


Fig. XX—23. — Curbele de solubilitate, după intervalul de tranziție.

din soluție și cea la care sarea dublă devine stabilă în contact cu apa, este numit *interval de tranziție*.

Sistemele cu 4 componente mai frecvent studiate constau din trei săruri S_1, S_2, S_3 și H_2O. Pentru reprezentarea lor se utilizează obișnuit un tetraedru regulat ale cărui colțuri corespund celor 4 componente pure. Un amestec cuaternar este reprezentat printr-un punct din interiorul tetraedrului.

Un sistem deosebit cu 4 componente este constituit dintr-o *pereche* de săruri reciproce, care ia naștere cînd două săruri capabile de dublă descompunere sînt dizolvate în apă. Spre exemplu :

$$KCl + NaNO_3 \rightleftarrows KNO_3 + NaCl$$

Deși coexistă patru săruri în soluție, ele constituie numai trei componente, cantitatea din cea de-a patra fiind condiționată de celelalte trei prin ecuația chimică. Apa constituie al patrulea component.

Analiza amănunțită a sistemelor cu 4 componente depășește cadrul acestei lucrări [1].

[1] Pentru o informare mai amplă, pot fi consultate monografii de specialitate cum sînt operele lui VAN'T HOFF și JÄNECKE, citate mai înainte.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

SOLUŢII

Denumirea de soluţie a fost rezervată sistemelor omogene formate din componente care iniţial se găsesc în stări de agregare diferite, constituind faze distincte. Sub această denumire îşi găsesc obişnuit locul soluţiile de *gaze în lichide* şi de *solide în lichide*. Mai puţin frecvente sînt soluţiile de *solide în solide*, precum şi de *lichide* sau *solide în gaze*, de care nici nu ne vom ocupa.

Proprietăţile termodinamice ale soluţiilor ar fi putut fi tratate în cadrul capitolelor privitoare la amestecurile de lichide şi la unele sisteme eterogene (gaz-lichid, solid-lichid). Avînd însă în vedere importanţa atît teoretică cît şi practică — îndeosebi pentru chimie — a acestor sisteme, am preferat să acordăm tratării lor termodinamice capitole separate.

Din punct de vedere termodinamic soluţiile se clasifică, ca şi amestecurile de lichide, în *soluţii ideale* şi *soluţii neideale*. În primele, potenţialul chimic μ_i al componentului i este dat de relaţia:

$$\mu_i = \dot{\mu}_i(T, P) + RT \ln x_i$$

în care diferitele mărimi au semnificări cunoscute. Pentru solvent [1] se utilizează indicele 1 iar pentru substanţele dizolvate, indicii 2, 3, ... Experienţa arată că *soluţiile diluate* în care fracţiile molare ale substanţelor dizolvate sînt foarte mici, se comportă ca soluţii ideale.

În soluţiile neideale, potenţialul chimic μ_i este de forma:

$$\mu_i = \dot{\mu}_i(T, P) + RT \ln \gamma_i x_i$$

unde γ_i este coeficientul de activitate al componentului i. Valorile mărimilor $\dot{\mu}_i$ şi γ_i depind de sistemul de referinţă ales. Cum soluţiile devin ideale la diluţie suficientă, se alege adesea ca stare de referinţă starea de diluţie infinită. Deci:

$$\gamma_1 \to 1, \text{ cînd } x_2, x_3 \ldots x_n \to 0 \text{ şi } x_1 \to 1$$

Atunci, condiţia de idealitate poate fi scrisă sub forma:

$$\gamma_i(T, P, x_2, \ldots x_n) = 1, \quad i = 1, 2, \ldots n$$

Pentru a păstra soluţiilor neideale şi proprietăţilor lor formulări simple, proprii soluţiilor ideale, sînt de cea mai mare importanţă activităţile şi coeficienţii de activitate. De aceea, prezentarea metodelor de evaluare a acestor mărimi va constitui o preocupare permanentă în studiul soluţiilor.

Teoria molecular-cinetică a soluţiilor a fost dezvoltată anterior [2]. Aici, studiul soluţiilor va fi abordat prin metoda termodinamică. Vor fi considerate de preferinţă soluţii binare, formate dintr-un solvent şi o substanţă dizolvată.

---

[1] Pentru noţiunile de solvent, concentraţie ..., a se consulta vol. II, 1, p. 821.
[2] Vol. II, 1, p. 902—908.

Capitolul XXI

SOLUȚII DE GAZE ÎN LICHIDE

Legea lui Henry, pe care o urmează solubilitatea gazelor în lichide, precum și teoria cinetică a dizolvării unui gaz într-un lichid au fost prezentate anterior [1]. Acum urmează să stabilim semnificarea termodinamică a legii și să analizăm influența presiunii și temperaturii asupra solubilității gazelor.

1. SEMNIFICAREA TERMODINAMICĂ A LEGII LUI HENRY

Legea lui Henry, dată de ecuația [2]:

$$P_i = kx_i \qquad \text{(XXI,1—1)}$$

este în general valabilă, la temperatură constantă, pentru presiuni parțiale P_i și solubilități x_i, reduse. La presiuni ridicate urmează să fie înlocuite atît presiunile parțiale cît și fracțiile molare, prin activități. Avînd în vedere egalitatea:

$$a^g = a^l \qquad \text{(XXI, 1—2)}$$

dintre activitatea fazei gazoase și activitatea gazului din soluția lichidă cu care este în echilibru, legea lui Henry poate fi scrisă sub forma:

$$a_i^l = H_{i,l} x_i \gamma_i \qquad \text{(XXI, 1—3)}$$

în care noua constantă Henry $H_{i,l}$ se referă la gazul i în solventul, notat prin l; γ_i reprezintă, ca de obicei, coeficientul de activitate al componentului i din soluție. El tinde spre unitate cînd $x_i \to 0$. Atunci, prin definiție, la temperatură constantă:

$$H_{i,l} = \frac{a_i^l}{x_i}, \text{ pentru } x_i \to 0. \qquad \text{(XXI, 1—4)}$$

Dependența constantei $H_{i,l}$ de presiune și temperatură o vom analiza în cele ce urmează.

2. DEPENDENȚA SOLUBILITĂȚII GAZULUI DE PRESIUNE

Logaritmînd expresia (XXI, 1—4) și derivînd în raport cu presiunea, rezultă:

$$\left(\frac{\partial \ln H_{i,l}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \frac{a_i}{x_i}}{\partial P}\right)_x = \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{V}_i^\infty}{RT} \qquad \text{(XXI, 2—1)}$$

---

[1] Vol. II, 1, p. 902—908.

[2] Vol. II, 1, p. 904, ecuația (XLII, 1—3).

BCU VSU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\bar{V}_i^{\infty}$ este volumul molar parțial al componentului i din soluția la diluția sa infinită. Integrînd această expresie, se obține:

$$\ln \frac{a_i}{x_i} = \ln H_{i,l}^{(P^r)} + \frac{1}{RT}\int_{P^r}^{P} \bar{V}_i^{\infty}\, dP \qquad \text{(XXI, 2—2)}$$

unde $H_{i,l}^{(P^r)}$ reprezintă constanta lui Henry, la o presiune arbitrară de referință P^r. Cînd $x_i \to 0$, presiunea totală se reduce la tensiunea de saturație P_1^s a solventului; deci $P^r = P_1^s$.

Sub temperatura critică a solventului, se poate presupune că volumul molar parțial $\bar{V}_i^{\infty}$ este independent de presiune. Introducînd indicele 2 pentru gazul dizolvat și integrînd, se obține:

$$\ln \frac{a_2}{x_2} = \ln H_{2,l}^{(P_1^s)} + \frac{\bar{V}_2^{\infty}(P - P_1^s)}{RT} \qquad \text{(XXI, 2—3)}$$

Este ecuația lui Kricevski-Kazarnovski [1]. Ea reprezintă cu o remarcabilă exactitate solubilitatea gazelor puțin solubile, pînă la presiuni foarte mari. În aceste condiții, tensiunea de vapori a solventului fiind neglijabilă, ecuația (XXI, 2—1) ia forma simplă:

$$\ln \frac{a_2}{x_2} = \ln H_{2,l}^{(P_1^s)} + \frac{\bar{V}_2^{\infty} P}{RT} \qquad \text{(XXI, 2—4)}$$

În figura XXI—1 este reprezentată mărimea $\log \frac{a_2}{x_2}$ în funcție de presiunea P, dată în atmosfere, pentru solubilitatea azotului în apă. Se obține o dreaptă a cărei ordonată la origine dă valoarea constantei $H_{2,l}^{(P_1^s)}$

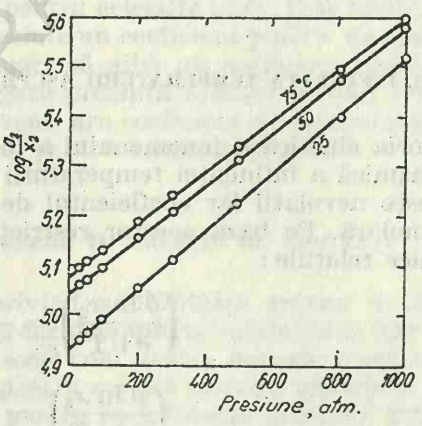


Fig. XXI—1. — Solubilitatea azotului în apă la presiuni mari.

iar coeficientul său unghiular, volumul molar parțial $\bar{V}_2^{\infty}$. Valoarea obținută pentru acesta, de 32,8 $cm^3 \cdot mol^{-1}$, concordă bine cu cea obținută prin alte metode.

[1] I. R. Kricevski, J. S. Kazarnovski, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2168 (1935).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuaţia lui Kricevski-Kazarnovski este limitată la soluţii în care x_2 are valori mici iar soluţiile, foarte diluate, sînt incompresibile, ceea ce este valabil la temperaturi mult inferioare temperaturii critice a solventului. Spre exemplu, la 0°C, ecuaţia duce la rezultate exacte, pînă la 1 000 atm., pentru solubilitatea azotului în amoniac lichid, a cărui temperatură critică este 132,3°C, dar la 75°C, exactitatea ecuaţiei se opreşte la 600 atm.

Pentru îmbunătăţirea ecuaţiei lui Kricevski-Kazarnovski să exprimăm coeficientul de activitate al solventului prin ecuaţia lui Margules (XVIII, 3—4) de gradul doi:

$$\ln\gamma_1 = \frac{A}{RT}\, x_2^2 \qquad \text{(XXI, 2—5)}$$

Să normăm apoi coeficientul de activitate γ_2 al gazului dizolvat aşa ca pentru $x_1 \to 1$, $\gamma_2 \to 1$. Atunci[1]:

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT}\,(x_1^2 - 1) \qquad \text{(XXI, 2—6)}$$

Ţinînd seama de (XXI, 1—3) pentru $i = 2$, ecuaţia (XXI, 2—3) devine:

$$\ln \frac{a_2}{x_2} = \ln H_{2,1}^{(P_1^s)} + \frac{A}{RT}(x_1^2 - 1) + \frac{\bar{V}_2^{\infty}(P - P_1^s)}{RT} \qquad \text{(XXI, 2—7)}$$

Este ecuaţia lui Kricevski-Ilinskaia [2], a cărei aplicabilitate este cu mult mai largă. Ea poate fi utilizată pentru a corela solubilităţile hidrogenului într-o varietate de solvenţi, la temperaturi coborîte şi presiuni pînă la 100 atm. Parametrii termodinamici necesari în acest scop au fost tabelaţi de Ordentlicher şi Prausnitz [3].

3. INFLUENŢA TEMPERATURII ASUPRA SOLUBILITĂŢII GAZELOR

Teoria cinetică a fenomenului a fost schiţată anterior [4]. Derivarea termodinamică a influenţei temperaturii o vom limita la cazul cînd solventul este nevolatil iar coeficientul de activitate este independent de fracţia molară. Pe baza acestor restricţii, din ecuaţia (XIII, 2—13) se pot deduce relaţiile:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial\, 1/T}\right)_P = -\frac{\Delta\bar{H}_2}{R} \qquad \text{(XXI, 3—1)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial \ln T}\right)_P = \frac{\Delta\bar{S}_2}{R} \qquad \text{(XXI, 3—2)}$$

---

[1] Vol. II, 1, p. 905, ecuaţia (XLII, 1—7).

[2] I. R. Kricevski, A. A. Ilinskaia, *Zh. fiz. Him. URSS*, **19**, 621 (1945).

[3] M. Ordentlicher, J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 775 (1964); J. M. Prausnitz, „Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 1963, p. 361.

[4] Vol. II, 1, p. 906.

în care :

$$\Delta\bar{H}_2 = \bar{H}_2^l - H_2^g, \quad \Delta\bar{S}_2 = \bar{S}_2^l - S_2^g$$

Să începem cu prima ecuație. Variația $\Delta\bar{H}_2$ poate fi despărțită în două părți :

$$\Delta\bar{H}_2 = (H_2^l - H_2^g) + (\bar{H}_2^l - H_2^l) \qquad (XXI, 3-3)$$

Prima paranteză este negativă deoarece entalpia lichidului este inferioară entalpiei gazului. În absența solvatării gazului dizolvat, a doua paranteză, care reprezintă entalpia parțial molară de dizolvare, tinde să fie pozitivă și cu atît mai mare cu cît entalpia de amestecare este mai mare. Dacă acum predomină valoarea parantezei a doua, variația $\Delta\bar{H}_2$ este pozitivă și solubilitatea crește cu temperatura (cazul gazului H_2 în benzen). Dacă însă predomină valoarea primei paranteze (Cl_2 în CCl_4) atunci variația $\Delta\bar{H}_2$ este negativă și solubilitatea gazului se micșorează cînd temperatura sistemului crește.

Considerînd al doilea termen, să despărțim în același fel variația $\Delta\bar{S}_2$:

$$\Delta\bar{S}_2 = (S_2^l - S_2^g) + (\bar{S}_2^l - S_2^l) \qquad (XXI, 3-4)$$

Dezordinea moleculară fiind mai mare în gaz decît în lichid, prima paranteză are valori negative. A doua paranteză este diferența dintre entropia parțial molară a gazului dizolvat și a gazului condensat. Admițînd valabilitatea unui amestec ideal, putem scrie :

$$\bar{S}_2^l - S_2^l = -R \ln x_2 \qquad (XXI, 3-5)$$

Cum $x_2 < 1$, termenul al doilea este pozitiv și cu atît mai mare cu cît solubilitatea x_2 este mai mică. Variația $\Delta\bar{S}_2$ va fi deci pozitivă pentru gazele cu solubilitate mică și negativă pentru celelalte gaze. Este astfel de așteptat ca gazele greu solubile să prezinte un coeficient pozitiv de temperaturi, pe cînd gazele cu solubilitate mare să aibă un coeficient negativ. De la această regulă generală unele gaze prezintă abateri în unii solvenți. În plus, același gaz, în același solvent, are coeficient de temperaturi pozitiv pentru solubilități mici și negativ pentru solubilități mari [1].

4. SOLUBILITATEA GAZELOR ÎN AMESTEC DE SOLVENȚI

Deși există puține date privind solubilitatea gazelor în amestecuri de solvenți, vom considera totuși cazul simplu al solubilității într-un amestec de doi solvenți [2]. În acest scop vom utiliza indicele 2 pentru gaz, ca și mai înainte, și indicii 1 și 3 pentru cei doi solvenți presupuși miscibili. Ne vom limita la presiuni mici pentru ca influența presiunii asupra solu-

---

[1] Pentru solubilitatea unor gaze în funcție de parametrul δ_1 al solventului : Vol. II, 1, p. 905.

[2] Pentru teoria generală : J. P. O'Connell, J. M. Prausnitz, *I & E C Fundamentals*, **3**, 347 (1964) ; H. Kehiaian, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chem.*, **12**, 323 (1964) ; J. M. Prausnitz, op. cit., Apendice VII, p. 485.

bilității să poată fi neglijată. Pentru faza lichidă ternară vom aplica dezvoltarea după Wohl, în forma cea mai simplă, Margules de gradul doi:

$$\frac{G^E}{RT} = a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 \qquad \text{(XXI, 4—1)}$$

unde a_{ij} sînt constante, caracteristice pentru perechile binare ij. Vom însemna coeficientul γ_i din (XXI, 1—3) cu $\overset{*}{\gamma}$:

$$\overset{*}{\gamma}_2 = \frac{a_2}{x_2 H_{2,1}} \qquad \text{(XXI, 4—2)}$$

Acesta este legat de γ_2 din ecuația (XIII, 2—24) prin relația:

$$\overset{*}{\gamma}_2 = \gamma_2 e^{-a_{12}} \qquad \text{(XXI, 4—3)}$$

O'Conell și Prausnitz au arătat că pentru modelul simplu adoptat, parametrii a_{23} și a_{21} sînt legați cu cele două constante Henry prin relația:

$$a_{23} = a_{12} + \ln \frac{H_{2,3}}{H_{2,1}} \qquad \text{(XXI, 4—4)}$$

în care $H_{2,3}$ este constanta Henry pentru gazul dizolvat în solventul pur, 3, la aceeași temperatură.

Din (XXI, 4—1), (XXI, 4—3) și (XIII, 2—24) se obține expresia:

$$\ln \overset{*}{\gamma}_2 = a_{12}[x_1(1 - x_2) - 1] + a_{23}x_3(1 - x_2) - a_{13}x_1x_3 \qquad \text{(XXI, 4—5)}$$

Vom utiliza acum ecuațiile (XXI, 4—4) și (XXI, 4—5) pentru a obține constanta lui Henry pentru gazul dizolvat în amestecul de solvenți pe care o vom însemna $H_{2,M}$. Pentru un anumit raport între solvenții 1 și 3:

$$H_{2,M} = \lim_{x_2 \to 0} \frac{a_2}{x_2} = \lim_{x_2 \to 0} \overset{*}{\gamma}_2 H_{2,1} \qquad \text{(XXI, 4—6)}$$

Din (XXI, 4—5) rezultă:

$$\lim_{x_2 \to 0} \overset{*}{\gamma}_2 = (a_{23} - a_{12})x_3 - a_{13}x_1x_3 \qquad \text{(XXI, 4—7)}$$

Înlocuind ecuațiile (XXI, 4—4) și (XXI, 4—7) în (XXI, 4—6), se obține rezultatul căutat:

$$\ln H_{2,M} = x_1 \ln H_{2,1} + x_3 \ln H_{2,3} - a_{13}x_1x_3 \qquad \text{(XXI, 4—8)}$$

Această ecuație ne arată că dacă cei doi solvenți formează un amestec ideal, $a_{13} = 0$ și constanta lui Henry este o funcție liniară de compoziția

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

solventului. Dacă amestecul de solvenți prezintă deviații pozitive de la legea lui Raoult, $a_{13} > 0$ și constanta lui Henry din amestec este mai mică decît cea care ar corespunde amestecului perfect de solvenți iar solubilitatea gazului, mai mare. Tot astfel, dacă $a_{13} < 0$, solubilitatea gazului este mai mică decît cea pe care ar prezenta-o într-un amestec ideal de solvenți.

Așa cum reiese din ecuația (XXI, 4—8) efectul neidealității amestecului de solvenți este redus. Această proprietate poate fi evidențiată prin solubilitatea hidrogenului H_2 într-un amestec de toluen și heptan, la 25°C. Constanta lui Henry calculată cu ajutorul ecuației (XXI, 4—8) diferă foarte puțin de cea calculată admițînd idealitatea amestecului de solvenți. Cînd amestecul acestora se îndepărtează de idealitate, diferența dintre cele două constante se mărește.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXII

SOLUȚII DE SOLIDE ÎN LICHIDE. I. NEELECTROLIȚI

Parte din mărimile termodinamice care caracterizează soluțiile de solide în lichide au fost tratate în paragrafele IV, 4 (capacități calorifice molare parțiale) și V, 2 (călduri de dizolvare și diluare). De asemenea legile soluțiilor de solide în lichide (coborîrea tensiunii de vapori, depresiune crioscopică, ...) au fost fundamentate cinetic într-un volum anterior [1]. În capitolul de față urmează să aducem unele completări la mărimile termodinamice proprii soluțiilor iar deducerea legilor acestora să se bazeze pe metoda termodinamică.

Vom considera mai ales soluții binare, formate dintr-un solvent și o substanță dizolvată, afară de cazul cînd se specifică altfel. O atenție deosebită se va acorda totodată metodelor termodinamice de evaluare a activității celor două componente ale soluției.

1. FUNCȚII TERMODINAMICE ALE SOLUȚIILOR

Prima funcție termodinamică de care urmează să ne ocupăm pentru completarea paragrafelor IV, 4 și V, 2 este entropia. Să considerăm mai întîi o *soluție diluată* formată din n_1 moli solvent și $n_2, n_3, \ldots$ moli substanțe dizolvate. Pentru variația elementară de entropie $\mathrm{d}S$, putem scrie :

$$\mathrm{d}S = \bar{S}_1\mathrm{d}n_1 + \bar{S}_2\mathrm{d}n_2 + \bar{S}_3\mathrm{d}n_3 + \ldots = \sum_i \bar{S}_i\mathrm{d}n_i \qquad (\mathrm{XXII},1-1)$$

unde $\bar{S}_1, \bar{S}_2, \ldots$ reprezintă entropii parțial molare. Integrînd la compoziție constantă a soluției rezultă :

$$S = n_1\bar{S}_1 + n_2\bar{S}_2 + \ldots + C = \sum n_i\bar{S}_i + C \qquad (\mathrm{XXII},1-2)$$

constanta de integrare C fiind creșterea de entropie datorată fenomenelor de difuzie care însoțesc augmentarea soluției și care nu depinde de temperatură și presiune ci numai de concentrația componentelor. Urmînd metoda lui Planck pentru determinarea constantei C, vom aduce soluția diluată în starea unui amestec de gaze perfecte, menținînd neschimbate cantitățile $n_1, n_2, \ldots$ dar variind convenabil presiunea și temperatura. Entropia amestecului de gaze perfecte rezultat, este dată de expresia (X, 2—14) :

$$S = \sum n_iS_i - R\sum n_i\ln x_i \qquad (\mathrm{XXII},1-3)$$

[1] Vol. II, 1, p. 909—937.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITARĂ LIBRARY

în care S_i reprezintă entropia molară a fiecărui gaz. Deoarece constanta C este independentă de T și P, poate fi egalată cu al doilea termen din (XXII, 1—3) și entropia soluției diluate devine:

$$S = \bar{S}_1 n_1 + \bar{S}_2 n_2 + \ldots - R \sum n_i \ln x_i \qquad \text{(XXII, 1—4)}$$

Expresia:

$$\Delta S = - R \sum n_i \ln x_i \qquad \text{(XXII, 1—5)}$$

reprezintă entropia de amestecare. Pentru un mol de soluție binară, ea devine:

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \qquad \text{(XXII, 1—6)}$$

Acest rezultat a fost obținut anterior pe cale statistică [1].

Să considerăm acum potențialul termodinamic G al unei soluții binare. Sistemul, fiind format din soluție și vaporii săi, potențialul termodinamic G este egal cu suma potențialelor celor două faze:

$$G = G(g) + G(\text{sol.}) \qquad \text{(XXII, 1—7)}$$

Potențialul termodinamic al vaporilor, ca al oricărei substanțe pure este dat de produsul $n_g G_1(g)$:

$$G(g) = n_g G_1(g)$$

dintre numărul n_g de moli gaz și potențialul molar G_1 al acestuia. Potențialul termodinamic al soluției depinde însă de numărul de moli n_1 de solvent și n_2 de substanță dizolvată, precum și de temperatură și presiune:

$$\mathrm{d}G(\text{sol.}) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} \mathrm{d}P + \qquad \text{(XXII, 1—8)}$$

$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} \mathrm{d}n_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} \mathrm{d}n_2$$

La temperatură și presiune constantă:

$$\mathrm{d}G(\text{sol.}) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} \mathrm{d}n_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} \mathrm{d}n_2 \qquad \text{(XXII, 1—9)}$$

Variația elementară a potențialului termodinamic cauzată de transferul a $\mathrm{d}n_1$ moli vapori de solvent în soluție este:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}G(g) + \mathrm{d}G(\text{sol.}) = - G_1(g)\, \mathrm{d}n_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} \mathrm{d}n_1 \qquad \text{(XXII, 1—10)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 872, ecuația (XXXIX, 2—5).

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

La echilibru, $dG = 0$ și rezultă:

$$G_1(g) = \left(\frac{\partial G(\text{sol.})}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} \qquad \text{(XXII, 1—11)}$$

Introducînd potențialul termodinamic molar parțial $\bar{G}$, putem scrie:

$$\bar{G}_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2}, \quad \bar{G}_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} \qquad \text{(XXII, 1—12)}$$

Ținînd seamă de ecuațiile (VIII, 2—6) și (VIII, 2—12), diferențiala dG poate fi scrisă sub forma generală:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i = -S dT + V dP + \sum \mu_i dn_i \qquad \text{(XXII, 1—13)}$$

în care μ_i:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \qquad \text{(XXII, 1—14)}$$

este potențialul chimic definit în § VIII, 2.

Ținînd seamă de (VIII, 2—12) și de ecuațiile precedente, pot fi definite următoarele mărimi molare parțiale:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_i \qquad \text{(XXII, 1—15)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_i \qquad \text{(XXII, 1—16)}$$

$$\bar{H}_i = \bar{G}_i + T\bar{S}_i = \mu_i + T\bar{S}_i \qquad \text{(XXII, 1—17)}$$

În derivatele din primele două ecuații, compoziția soluțiilor este menținută constantă.

O funcție termodinamică de importanță deosebită pentru teoria soluțiilor este cea de *activitate*, introdusă deja cu mult mai înainte [1]. Pentru o mai bună adaptare a sa studiului soluțiilor, să considerăm un constituent al unei soluții la două concentrații, pentru care potențialele chimice sînt μ și μ'. Punînd:

$$\mu_i = \bar{G}_i = RT \ln a_i + B_i \qquad \text{(XXII, 1—18)}$$

a_i fiind activitatea componentului i, iar B_i potențialul chimic standard, se obține pentru diferența $\mu - \mu'$:

$$\mu - \mu' = \bar{G} - \bar{G}' = RT \ln \frac{a}{a'} \qquad \text{(XXII, 1—19)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 358, 860.

BCU ... CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

S-a dovedit avantajos să se considere, la o temperatură dată, raportul dintre activitatea unei substanțe, a, într-o stare determinată și activitatea sa, a^0, într-o stare aleasă ca *stare standard*, în care $a^0 = 1$. În felul acesta:

$$\mu - \mu^0 = \bar{G} - \bar{G}^0 = RT \ln a \qquad \text{(XXII, 1—20)}$$

$\mu^0 = \bar{G}^0$ fiind potențialul chimic în starea standard.

Ca stare standard pentru solvent se alege lichidul pur la presiunea de o atmosferă, satisfăcînd astfel condiția $\frac{a_1}{x_1} = 1$ cînd $x_1 \to 1$. Pentru substanța dizolvată se alege condiția de normare: $\frac{a_2}{x_2} = 1$, cînd $x_2 \to 0$ sau $\frac{a_2}{m} = 1$ cînd $m \to 0$, dacă concentrația se exprimă prin molalitate. În soluțiile foarte diluate, molalitatea m devine proporțională cu fracția molară x_i.

Activitățile variază repede cu concentrațiile soluțiilor. Uneori este însă util să se înlocuiască printr-o funcție care prezintă o variație mai redusă, ceea ce ușurează operațiile de interpolare. O asemenea mărime este *coeficientul de activitate* care pentru un component i din soluție este definit prin relația:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \qquad \text{(XXII, 1—21)}$$

Dacă este utilizată molalitatea m, coeficientul de activitate γ_2 al substanței disolvate devine:

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{m} \qquad \text{(XXII, 1—22)}$$

Atît activitățile cît și coeficienții de activitate depind de presiune și temperatură. Ținînd seamă de definiția activităților, următoarele formule pot fi deduse imediat:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \qquad \text{(XXII, 1—23)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{P,x} = \frac{\overset{*}{H}_i - \bar{H}_i}{RT^2} \qquad \text{(XXII, 1—24)}$$

în care $\overset{*}{H}_i - \bar{H}_i$ reprezintă căldura absorbită pro mol, cînd o mică cantitate din componentul i este evaporat din soluție în vacuum. Expresii echivalente se pot deduce pentru coeficienții de activitate.

BU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. MICȘORAREA TENSIUNII DE VAPORI

Să considerăm mai întîi soluția binară a unui neelectrolit solid, *nevolatil*, care nu contribuie la tensiunea de vapori a soluției. Echilibrul dintre solvent și vaporii săi implică egalitatea activităților lor în cele două faze:

$$a_1^l = a_1^g \qquad \text{(XXII, 2—1)}$$

a_1^l fiind activitatea solventului din soluție, iar a_1^g activitatea sa din vapori. Însemnînd cu a^{0l} și a^{0g} activitatea lichidului pur și a vaporilor corespunzători, vom putea de asemenea scrie:

$$a_1^{0l} = a_1^{0g} \qquad \text{(XXII, 2—2)}$$

Formînd raportul dintre cele două relații și normînd activitatea solventului prin condiția:

$$a_1^{0l} = 1 \qquad \text{(XXII, 2—3)}$$

se obține expresia:

$$a_1^l = \frac{a_1^g}{a_1^{0g}} \qquad \text{(XXII, 2—4)}$$

care permite deducerea activității solventului din soluție din activitățile a_1^g și a_1^{0g}, ușor accesibile evaluării teoretice și măsurătorilor experimentale.

Dacă vaporii solventului pur și din soluție se găsesc la o rarefiere avansată (ca în cele mai multe cazuri), ei se comportă ca un gaz perfect, pentru care activitățile se reduc la tensiunile de vapori corespunzătoare. Atunci ecuația (XXII, 2—4) devine:

$$a_1^l = \frac{P_1}{P_1^0} \qquad \text{(XXII, 2—5)}$$

P_1^0 și P_1 fiind tensiunea de vapori a solventului pur și din soluție. Cum determinarea experimentală a tensiunilor de vapori este ușor de efectuat, *ecuația* (XXII, 2—5) *stă la baza unei metode* dintre cele mai frecvente *de evaluare a activității unui solvent dintr-o soluție.*

În soluțiile *diluate*, activitatea a_1 se reduce la fracția molară x_1 a solventului. Cum $x_1 = 1 - x_2$, unde x_2 este fracția molară a substanței dizolvate, ecuația precedentă ia forma:

$$1 - x_2 = \frac{P_1}{P_1^0}$$

sau:

$$x_2 = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \qquad \text{(XXII, 2—6)}$$

Acest rezultat arată că tensiunea de vapori P_1 a soluției este inferioară tensiunii de vapori a solventului pur P_0, iar *scăderea relativă a tensiunii de vapori* $\frac{P_0 - P_1}{P_0}$ a unei soluții diluate este egală cu fracția molară a substanței dizolvate. Fracția molară x_2 este egală cu raportul $\frac{n}{N+n}$, în care n reprezintă cantitatea, în moli, de substanță dizolvată iar N, de solvent. Soluția fiind diluată, n este neglijabil față de N; atunci $x_2 \sim \frac{n}{N}$, iar (XXII, 2—6) devine:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = \frac{n}{N} \qquad \text{(XXII, 2—7)}$$

Ecuațiile (XXII, 2—6) și (XXII, 2—7) deduse anterior prin metoda cinetică[1], sînt expresii ale *legii lui Raoult*.

Ecuațiile precedente își păstrează valabilitatea și pentru soluții multicomponente, în care $n = n_2 + n_3 + \ldots$, adică:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = \frac{n_2 + n_3 + \ldots}{N} \sim x_2 + x_3 + \ldots \qquad \text{(XXII, 2—8)}$$

cu condiția ca mărimile $n_2, n_3, \ldots$ și $x_2, x_3 \ldots$ să fie suficient de mici pentru ca soluția să rămînă diluată.

Să considerăm acum cazul cînd substanța dizolvată, din soluția binară, este volatilă, prezentînd o tensiune de vapori apreciabilă. Așa se prezintă soluțiile de brom și iod în solvenți organici. Dacă vaporii substanței dizolvate se comportă ca gaz perfect, activitatea lor a_2 este proporțională cu tensiunea lor parțială de vapori P_2:

$$a_2 = kP_2 \qquad \text{(XXII, 2—9)}$$

Această relație își păstrează valabilitatea și pentru soluții diluate, pentru care $\overset{*}{a}_2 = \overset{*}{x}_2$ și P_2 devine $\overset{*}{P}_2$, cantitățile stelate raportîndu-se la soluțiile diluate. Vom putea deci scrie:

$$\overset{*}{x}_2 = k\overset{*}{P}_2 \qquad \text{(XXII, 2—10)}$$

Ecuația reprezintă o altă expresie a legii lui Henry (XXI, 1—1). Eliminînd constanta k între cele două din urmă ecuații, rezultă:

$$a_2 = \frac{P_2}{\overset{*}{P}_2/\overset{*}{x}_2}, \quad \gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{P_2/x_2}{\overset{*}{P}_2/\overset{*}{x}_2} \qquad \text{(XXII, 2—11)}$$

Activitatea substanței dizolvate, într-o stare determinată, se obține deci

[1] Vol. II, 1, p. 911.

împărțind tensiunea sa parțială de vapori P_2 prin constanta lui Henry, exprimată prin raportul $\frac{\overset{*}{P}_2}{\overset{*}{x}_2}$, dintre tensiunea de vapori $\overset{*}{P}_2$ a soluțiilor diluate și fracțiile molare corespunzătoare $\overset{*}{x}_2$.

Ecuațiile (XXII, 2—11) au fost utilizate de Lewis și Storch[1] pentru determinarea activității bromului Br_2 din soluțiile de tetraclorură de carbon CCl_4, măsurînd în acest scop tensiunile de vapori ale bromului pentru fracții molare cuprinse între 0,004 și 0,025. Pentru întregul domeniu de concentrații se obține $\frac{\overset{*}{P}_2}{\overset{*}{x}_2} = 0{,}539$. Cum în acest domeniu $\frac{P_2}{x_2} = \frac{\overset{*}{P}_2}{\overset{*}{x}_2}$, urmează $\overset{*}{x}_2 = x_2$ și $\gamma = 1$.

În caz că vaporii substanței dizolvate nu se comportă ca gaz perfect, presiunea lor P_2 trebuie înlocuită prin activitatea corespunzătoare a_2^g. Ecuația (XXII, 2—11) devine:

$$a_2^l = \frac{a_2^g}{\overset{*}{P}_2/\overset{*}{x}_2}, \quad \gamma_2 = \frac{a_2^l}{x_2} = \frac{a_2^g/x_2}{\overset{*}{P}_2/\overset{*}{x}_2} \qquad \text{(XXII, 2—12)}$$

unde prin a_2^l s-a notat activitatea din soluție a substanței dizolvate.

3. COBORÎREA TEMPERATURII DE CONGELARE

Să considerăm o soluție binară la o temperatură T, sub temperatura T_0 de congelare a solventului pur. Să atribuim activității solventului subrăcit o activitate egală cu unitatea la oricare temperatură $T < T_0$, adică să alegem această stare ca stare normală. Fie a_s activitatea stării solide a solventului, stabilă la temperatura T. Aceasta este dată de relația:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a_s$$

μ_1 și μ_1^0 avînd semnificările cunoscute. Împărțind prin RT și derivînd în raport cu temperatura, se obține:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{T}}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{RT^2}$$

unde $-\Delta H$ este variația de entalpie a solventului la trecerea din starea solidă în stare lichidă. Cum aceasta este egală cu *căldura de fuziune* ρ, rezultă ecuația importantă:

$$\frac{\partial \ln a_s}{\partial T} = \frac{\rho}{RT^2} \qquad \text{(XXII, 3—1)}$$

[1] G. N. Lewis, H. Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2544 (1917).

Deoarece activitatea solventului solid pur este egală cu activitatea sa din soluția de echilibru, cu aceeași temperatură, ecuația (XXII, 3—1) permite evaluarea activității solventului dintr-o asemenea soluție. Înainte însă de a aborda metoda de determinare a activității soluțiilor pe baza acestei ecuații, să o particularizăm pentru soluțiile ideale.

În soluțiile ideale, activitatea unui component este egală cu fracția sa molară. Vom extinde valabilitatea acestei regularități și la solventul subrăcit. În aceste condiții: $a_1 = x_1$ și ecuația (XXII, 3—1) devine:

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = \frac{\varrho}{RT^2} \qquad \text{(XXII, 3—2)}$$

Integrînd ecuația pînă la temperaturi nu mult sub temperatura de congelare T_0 a solventului pur, pentru care căldura ϱ poate fi considerată constantă, se obține:

$$\ln x_1 = -\frac{\varrho}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) = -\frac{\varrho}{R}\frac{T_0 - T}{T\,T_0} \qquad \text{(XXII, 3—3)}$$

sau:

$$\ln x_1 = -\frac{\varrho}{R}\frac{T_0 - T}{T_0^2}$$

deoarece T nu diferă sensibil de T_0. Rezolvînd în raport cu diferența $T_0 - T$, numită *depresiune crioscopică*, rezultă:

$$T_0 - T = -\frac{RT_0^2}{\varrho}\ln x_1 = -\frac{RT_0^2}{\varrho}\ln(1 - x_2)$$

Fracția molară x_2 fiind foarte mică față de unitate, $\ln(1 - x_2) \sim -x_2$ și depresiunea crioscopică devine:

$$T_0 - T = \frac{RT_0^2}{\varrho}x_2 \qquad \text{(XXII, 3—4)}$$

Este ecuația lui van't Hoff privitoare la coborîrea temperaturii de congelare a soluțiilor diluate care a fost dedusă anterior[1] din considerații cinetice.

Ecuația (XXII, 3—3) poate fi extinsă la substanța dizolvată care se prezintă ca fază solidă în exces. În acest caz x_1 reprezintă chiar *solubilitatea*[2] substanței dizolvate. Ecuația fiind valabilă pentru soluții diluate, ca poate fi aplicată numai în cazul substanțelor puțin solubile. Deoarece la soluțiile ideale căldura de amestecare este nulă, se poate înlocui ϱ prin căldura integrală de dizolvare la saturație, pe care o vom însemna prin $\Delta H^{\text{sat.}}_{\text{dis.}}$. Trecînd la logaritmi zecimali, ecuația (XXII, 3—3) ia forma:

$$\log x_1 = -\frac{\Delta H^{\text{sat.}}_{\text{dis.}}}{4{,}573}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \qquad \text{(XXII, 3—5)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 919

[2] Vezi și Vol. II, 1, p. 930.

Solubilitatea x_1 crește cu temperatura T; ea este cu atît mai mică cu cît temperatura sa de topire T_0 și căldura de dizolvare sînt mai mici. Ea nu depinde de natura celuilalt component al soluției.

În figura XXII—1 sînt reprezentate valorile $\log x_1$(în ordonate) în funcție de $\frac{1}{T}$ (în abscise) pentru naftalină și *p*-dibrombenzen, în diferiți

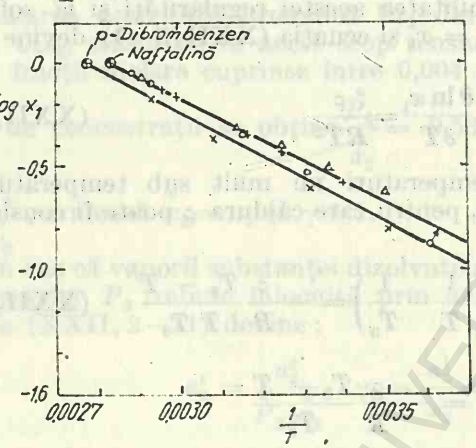


Fig. XXII—1. — Solubilitatea naftalinei și *p*-dibrombenzenului în benzen. + Naftalină și benzen; ○ naftalină și tetraclorură de carbon; Δ naftalină și clorbenzen; × *p*-dibrombenzen și benzen.

solvenți, la diferite temperaturi, calculate din temperaturile T_0 și căldurile de dizolvare $\Delta H^{sat.}_{dis.}$. Se obțin drepte pentru care $\log 1 = 0$ corespunde abscisei $\frac{1}{T_0}$ și a căror pantă este $\frac{d \ln x_1}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^{sat.}_{dis.}}{R}$. Datele experimentale concordă satisfăcător cu cerințele ecuației (XXII, 3—3).

Cea mai importantă aplicație termodinamică, își găsesc măsurătorile de coborîre a temperaturii de congelare (metoda crioscopică), la determinarea activităților. Metoda se bazează pe egalitatea dintre activitatea solventului pur în fază solidă și activitatea sa în soluția cu care el se află în echilibru. Problema se reduce la evaluarea activității solventului pur solid, începînd de la temperatura sa de topire pînă la temperaturi inferioare.

Dacă a_s este activitatea solventului pur în fază solidă la o temperatură T, nu prea îndepărtată de temperatura de congelare T_0 iar ρ *căldura sa molară de congelare*, ecuația (XXII, 3—1) devine:

$$\left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial T}\right)_P = -\frac{\rho}{RT^2} \qquad \text{(XXII, 3—6)}$$

unde ρ este o funcție de temperatură pentru care, conform ecuației lui Kirchhoff, putem scrie:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = C_P(s) - C_P(l) = \Delta C_P \qquad \text{(XXII, 3—7)}$$

Capacitățile calorifice molare $C_P(s)$ și $C_P(l)$ se referă la solventul pur solid

și din soluție. Punînd $T_0 - \vartheta = T$, unde ϑ este chiar depresiunea crioscopică și integrînd ultima ecuație, se obține:

$$\rho = \rho_0 + \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T = \rho_0 + \int_{T_0}^{T} [C_P(s) - C_P(l)]\mathrm{d}T =$$

$$= \int_{T_0}^{T_0-\vartheta} [C_P(s) - C_P(l)]\,\mathrm{d}T$$

unde ρ_0 este căldura de congelare la temperatura normală de congelare T_0. Dacă intervalul de temperatură este redus, diferența $C_P(s) - C_P(l)$ poate fi considerată constantă și în urma integrării rezultă:

$$\rho = \rho_0 - [C_P(s) - C_P(l)]\vartheta = \rho_0 - \Delta C_P \vartheta \qquad \text{(XXII, 3—8}$$

mărimile ρ și ρ_0 avînd valori negative. Introducînd acest rezultat în (XXII, 3—6) se obține:

$$\left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial T}\right)_P = -\frac{\rho_0 - \Delta C_P \vartheta}{RT^2} \qquad \text{(XXII, 3—9)}$$

Înmulțind cu $\mathrm{d}T$ și observînd că din $T = T_0 - \vartheta$ rezultă $\mathrm{d}T = -\mathrm{d}\vartheta$, ecuația ia forma:

$$\mathrm{d}\ln a_s = \frac{(\rho_0 - \Delta C_P\vartheta)\mathrm{d}\vartheta}{R(T_0 - \vartheta)^2} = \frac{(\rho_0 - \Delta C_P\vartheta)\mathrm{d}\vartheta}{RT_0^2\left(1 - \frac{\vartheta}{T_0}\right)^2} \qquad \text{(XXII, 3—10)}$$

Dezvoltînd în serie paranteza de la numitor:

$$\left(1 - \frac{\vartheta}{T_0}\right)^{-2} = 1 + 2\frac{\vartheta}{T_0} + 3\frac{\vartheta^2}{T_0^2} + \ldots$$

și introducînd rezultatul în ecuația precedentă, se obține:

$$\mathrm{d}\ln a_s = \frac{1}{RT_0^2}\left(1 + 2\frac{\vartheta}{T_0} + 3\frac{\vartheta^2}{T_0^2} + \ldots\right)(\rho_0 - \Delta C_P\vartheta)\,\mathrm{d}\vartheta = \qquad \text{(XXII, 3—11)}$$

$$= \frac{1}{RT_0^2}\left[\rho_0 + \left(\frac{2\rho_0}{T_0} - \Delta C_P\right)\vartheta + \left(\frac{3\rho_0}{T_0^2} - \frac{2\Delta C_P}{T_0}\right)\vartheta^2 + \ldots\right]\mathrm{d}\vartheta$$

Integrînd între $\vartheta = 0$, pentru care $a_s = 1$, și pînă la ϑ, se ajunge la expresia căutată:

$$\ln a_s = \frac{1}{RT_0^2}\left[\rho_0\vartheta + \left(\frac{\rho_0}{T_0} - \frac{\Delta C_P}{2}\right)\vartheta^2 + \left(\frac{\rho_0}{T_0^2} - \frac{2\Delta C_P}{3T_0}\right)\vartheta^3 + \ldots\right] \qquad \text{(XXII, 3—12)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care dă activitatea solventului în soluție la temperaturi nu prea diferite de T_0, în funcție de depresiunea crioscopică ϑ.

Versiuni simplificate ale ecuației (XXII, 3—12) sînt adesea utilizate pentru evaluarea activității componentei care se separă ca fază solidă dintr-un amestec binar de săruri topite, cu eutectic[1]).

Pentru soluții apoase, $T_0 = 273{,}1$ K, $\varrho_0 = -1\,438$ cal · mol^{-1}, $\Delta C_p \sim -9$ cal · mol^{-1} · K^{-1}. Reținînd numai termenii în ϑ și ϑ^2, ceea ce este suficient chiar și pentru soluții foarte concentrate, ecuația (XXII, 3—12) devine, pentru soluțiile apoase:

$$\ln a_s = -0{,}009696\,\vartheta - 0{,}0000051\,\vartheta^2 \qquad \text{(XXII, 3—13)}$$

Activitatea gheții scade deci sub unitate cu coborîrea temperaturii; la 0°C însă ($\vartheta = 0$), $a_s = 1$.

Activitatea apei în fază solidă (gheață) fiind egală cu activitatea sa din soluția cu care se află în echilibru, putem scrie, pentru temperatura de congelare a soluției:

$$\ln a_1 = -0{,}009696\,\vartheta - 0{,}0000051\,\vartheta^2 \qquad \text{(XXII, 3—14)}$$

sau, trecînd la logaritmi zecimali:

$$\log a_1 = -0{,}004211\,\vartheta - 0{,}0000022\,\vartheta^2 \qquad \text{(XXII, 3—15)}$$

Pentru a obține activitatea a_1 la altă temperatură, diferită de temperatura de congelare a soluției, se aplică ecuația:

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} = -\frac{\bar{L}_1}{RT^2} \qquad \text{(XXII, 3—16)}$$

în care $\bar{L}_1$ reprezintă căldura diferențială de diluare a soluției. Cum într-o soluție de concentrația $2m$, $\bar{L}_1$ abia ajunge la 10 cal, pe cînd RT^2 se apropie de 150 000, corecția este neglijabilă și activitatea a_1 poate fi considerată ca independentă de temperatură.

Pentru determinarea activității substanței dizolvate a_2 vom pleca de la ecuația (XIII, 3—37) care, pentru un sistem binar, poate fi scrisă sub forma:

$$x_1 \,\mathrm{d} \ln a_1 + x_2 \,\mathrm{d} \ln a_2 = 0$$

sau:

$$\mathrm{d} \ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2} \mathrm{d} \ln a_1 \qquad \text{(XXII, 3—17)}$$

În cazul soluțiilor apoase $\frac{x_1}{x_2} = \frac{55{,}51}{m}$, m fiind molalitatea soluției. Introducînd expresia $\ln a_1$, dedusă din (XXII, 3—14) în (XXII, 3—17), rezultă:

$$\mathrm{d} \ln a_2 = -\frac{55{,}51}{m} [-0{,}009696 - 0{,}0000102\,\vartheta]\,\mathrm{d}\vartheta \qquad \text{(XXII, 3—18)}$$

[1]) S. Sternberg, F. Daneș, op. cit., p. 362.

Pentru soluții diluate[1], $\vartheta = 0$, $a_2 = m$ și rezultatul devine:

$$dm = 55{,}51 \times 0{,}009696 \; d\vartheta = 0{,}5383 \; d\vartheta,$$

de unde:

$$\frac{d\vartheta}{dm} = \frac{1}{0{,}5383} = 1{,}858 \qquad \text{(XXII, 3—19)}$$

Punînd:

$$\frac{d\vartheta}{dm} = \lambda \qquad \text{(XXII, 3—20)}$$

ecuația (XXII, 3—18) poate fi scrisă sub forma:

$$d \ln a_2 = \frac{d\vartheta}{m\lambda} + 0{,}00057 \frac{\vartheta}{m} d\vartheta \qquad \text{(XXII, 3—21)}$$

Este avantajoasă înlocuirea:

$$\frac{\vartheta}{\lambda m} = 1 - j \text{ sau } j = 1 - \frac{\vartheta}{\lambda m} \qquad \text{(XXII, 3—22)}$$

Diferențiind mărimea j în raport cu m, se obține:

$$\frac{dj}{dm} = -\frac{\lambda m \frac{d\vartheta}{dm} - \lambda\vartheta}{\lambda^2 m^2} \qquad \text{(XXII, 3—23)}$$

sau:

$$-dj = \frac{d\vartheta}{\lambda m} - \frac{\vartheta \, dm}{\lambda m^2} \qquad \text{(XXII, 3—24)}$$

Comparînd ecuațiile (XXII, 3—22) și (XXII, 3—24) rezultă:

$$\frac{d\vartheta}{\lambda m} = (1 - j) \, d \ln m - dj \qquad \text{(XXII, 3—25)}$$

Introducînd ecuația (XXII, 3—25) în (XXII, 3—21) și scăzînd $d \ln m$ din ambii membri se obține ecuația:

$$d \ln \frac{a_2}{m} = -j \, d \ln m - dj + 0{,}00057 \frac{\vartheta}{m} d\vartheta \qquad \text{(XXII, 3—26)}$$

Integrînd între limitele $m = 0$ și m rezultă ecuația căutată:

$$\ln \frac{a_2}{m} = \int_0^m -j \, d \ln m - j + 0{,}00057 \int_0^{\vartheta_m} \frac{\vartheta}{m} d\vartheta \qquad \text{(XXII, 3—27)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 920, tabloul XLIII-5.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această ecuație, dedusă de Lewis și Randall[1], poate fi valorificată prin integrare grafică. Pentru prima integrală se reprezintă $\frac{j}{m}$ în funcție de m: aria de sub curba obținută, luată cu semnul minus este egală cu integrala. A doua integrală rezultă înmulțind cu 0,00057 suprafața de sub curba reprezentată purtînd $\frac{\vartheta}{m}$ în funcție de ϑ.

Utilitatea ecuației (XXII, 3—27) a fost exemplificată de Lewis

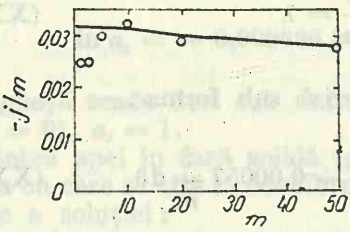


Fig. XXII—2. — Pentru integrarea grafică a integralei $\int_0^m -\frac{j}{m}\,dm$.

și Randall la evaluarea activității glicerinei în soluțiile sale apoase, la 0°C. În tabloul XXII—1 sînt date valorile mărimilor ϑ, $\frac{\vartheta}{m}$, $-j = \frac{\vartheta}{\lambda m} - 1$, $-\frac{j}{m}$. Determinarea primei integrale A se poate vedea din figura XXII—2 în care este reprezentat raportul $-\frac{j}{m}$ în funcție de m. Pe cale grafică a fost evaluată și a doua integrală B, care are valoare deosebit de mică. Raportul a_2/m, chiar și pentru soluții 5 m, abia ajunge la 1,348; la diluții mari el este, firește, egal cu unitatea.

Din tabloul XXII—1 se poate vedea că $-j/m$ păstrează o valoare constantă pînă la concentrații mari. Neglijînd ultimul termen din (XXII, 3—27) și efectuînd integrarea sub condiția că $-\frac{j}{m}$ fiind constant poate

Tabloul XXII—1

Activitatea glicerinei în soluții apoase, la 0°C

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	$-j$	$-\frac{j}{m}$	A	B	$\log\frac{a_2}{m}$	$\frac{a_2}{m}$
1,0	0,1863	1,863	0,0025	0,025	0,003	0,0002	0,0026	1,006
0,2	0,3734	1,867	0,005	0,025	0,006	0,0005	0,0051	1,012
0,5	0,9430	1,886	0,015	0,030	0,016	0,0009	0,0138	1,032
1,0	1,918	1,918	0,032	0,032	0,031	0,0021	1,0284	1,068
2,0	3,932	1,966	0,058	0,029	0,062	0,0041	0,0539	1,132
5,0	10,58	2,116	0,139	0,028	0,148	0,0120	0,1297	1,348

[1] G. N. Lewis, M. Randall, „Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen", traducere din l. engleză, Wien, 1927.

fi scos de sub semnul sumă, rezultă:

$$2{,}303 \log \frac{a_2}{m} = -2j \qquad \text{(XXII, 3—28)}$$

Este o ecuație empirică pe cît de simplă, pe atît de utilă pentru soluții de neelectroliți.

4. RIDICAREA TEMPERATURII DE FIERBERE

O soluție fierbe la o temperatură mai ridicată decît solventul pur corespunzător[1]. Ca și măsurătorile crioscopice, *măsurătorile ebulioscopice* — de ridicare a punctului de fierbere al soluțiilor — pot fi puse la baza unei metode de determinare a activității soluțiilor.

Activitatea solventului a_1, la temperatura de fierbere T, și la o presiune determinată, este legată de căldura de vaporizare λ a solventului din soluție printr-o relație similară cu (XXII, 3—6):

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_P = -\frac{\lambda}{RT^2} \qquad \text{(XXII, 4—1)}$$

în care λ este o funcție de temperatură:

$$\lambda = \lambda_0 + \int_{T_0}^{T} [C_P(g) - C_P(l)]\, \mathrm{d}T = \lambda_0 + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P \mathrm{d}T \qquad \text{(XXII, 4—2)}$$

λ_0 fiind căldura de vaporizare a solventului pur iar T_0, temperatura sa de fierbere. Însemnînd cu ϑ ridicarea punctului de fierbere, între T și T_0 există relația evidentă:

$$T = T_0 + \vartheta$$

Integrînd, se obține din (XXII, 4—2), pentru λ:

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta C_P \vartheta \qquad \text{(XXII, 4—3)}$$

Introducînd acest rezultat în (XXII, 4—1), se ajunge la expresia:

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_P = -\frac{\lambda_0 + \Delta C_P \vartheta}{R(T_0 + \vartheta)^2} = -\frac{1}{RT_0^2} \frac{\lambda_0 + \Delta C_P \vartheta}{\left(1 + \frac{\vartheta}{T_0}\right)^2} \qquad \text{(XXII, 4—4)}$$

Dezvoltînd $\dfrac{1}{\left(1 + \frac{\vartheta}{T}\right)^2}$ după formula binomului, rezultă:

$$\left(1 + \frac{\vartheta}{T}\right)^{-2} = 1 - 2\frac{\vartheta}{T} + 3\frac{\vartheta^2}{T^2} - \ldots$$

[1] Vol. II, 1, p. 913.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuația (XXII, 4—4) devine astfel:

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{RT_0^2}\left[\lambda_0 + \left(\Delta C_P - \frac{2\lambda_0}{T_0}\right)\vartheta + \left(3\frac{\lambda_0}{T_0^2} - \frac{2\Delta C_P}{T_0}\right)\vartheta^2 + \ldots\right]$$

sau:

$$\mathrm{d}\ln a_1 = -\frac{1}{RT_0^2}\left[\lambda_0 + \left(\Delta C_P - \frac{2\lambda_0}{T_0}\right)\vartheta + \left(3\frac{\lambda_0}{T_0^2} - \frac{2\Delta C_P}{T_0}\right)\vartheta^2 + \ldots\right]\mathrm{d}\vartheta \qquad \text{(XXII, 4—5)}$$

Integrînd și reținînd din rezultat numai pînă la termenii în ϑ^2, se obține:

$$\ln a_1 = -\frac{1}{RT_0^2}\left[\lambda_0\vartheta + \left(\frac{\Delta C_P}{2} - \frac{\lambda_0}{T_0}\right)\vartheta^2\right] \qquad \text{(XXII, 4—6)}$$

Dacă solvent este apa, $\lambda_0 = 9\,710$ cal·mol^{-1}; $\Delta C_P = -9{,}8$ cal·mol^{-1}·K^{-1}. Ținînd seamă de aceste date numerice și trecînd la logaritmi zecimali, această din urmă ecuație devine:

$$\log a_1 = -0{,}01527\ \vartheta - 0{,}00004752\ \vartheta^2 \qquad \text{(XXII, 4—7)}$$

unde temperatura de fierbere a apei T_0 s-a luat egală cu 373,1 K.

Pentru evaluarea activității substanței dizolvate, se urmează calea indicată în paragraful precedent. Mai întîi:

$$\mathrm{d}\ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2}\mathrm{d}\ln a_1 \qquad \text{(XXII, 4—8)}$$

Pentru soluții apoase se obține:

$$\mathrm{d}\ln a_2 = -\frac{55{,}51}{m}\left[-0{,}03516 - 0{,}00002268\ \vartheta\right]\mathrm{d}\vartheta \qquad \text{(XXII, 4—9)}$$

Pentru soluții diluate, $\vartheta \sim 0$, $a_2 = m$ și ecuația devine:

$$\mathrm{d}m = 55{,}51 \times 0{,}03516\ \mathrm{d}\vartheta = 1{,}951\ \mathrm{d}\vartheta$$

De aici rezultă:

$$\nu = \frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}m} = \frac{1}{1{,}951} = 0{,}525 \qquad \text{(XXII, 4—10)}$$

unde ν reprezintă *constanta ebulioscopică*. Punînd:

$$j = 1 - \frac{\vartheta}{\nu m} \qquad \text{(XXII, 4—11)}$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și derivînd în raportul cu m, se obține:

$$\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}m} = -\frac{\nu m \dfrac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}m} - \nu\vartheta}{\nu^2 m^2}$$

sau:

$$-\mathrm{d}j = \frac{\mathrm{d}\vartheta}{\nu m} - \frac{\vartheta \mathrm{d}m}{\nu m^2} \qquad \text{(XXII, 4—12)}$$

Din (XXII, 4—11) și (XXII, 4—12) rezultă:

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\nu m} = (1 - j)\,\mathrm{d}\ln m - \mathrm{d}j \qquad \text{(XXII, 4—13)}$$

În urma introducerii acestor mărimi, ecuația (XXII, 4—9) poate fi scrisă sub forma:

$$\mathrm{d}\ln a_2 = \frac{\mathrm{d}\vartheta}{\nu m} + 0{,}001226\,\frac{\vartheta}{m}\,\mathrm{d}\vartheta \qquad \text{(XXII, 4—14)}$$

Ținînd seamă de (XXII, 4—13) și scăzînd $\mathrm{d}\ln m$ din ambii membri, se obține expresia:

$$\mathrm{d}\ln\frac{a_2}{m} = -j\,\mathrm{d}\ln m - \mathrm{d}j + 0{,}001226\,\frac{\vartheta}{m}\,\mathrm{d}\vartheta \qquad \text{(XXII, 4—15)}$$

Integrînd între limitele $m = 0$ și m, rezultă:

$$\ln\frac{a_2}{m} = -\int_0^m j\,\mathrm{d}\ln m - j + 0{,}001226\int_0^{\vartheta m}\frac{\vartheta}{m}\,\mathrm{d}\vartheta \qquad \text{(XXII, 4—16)}$$

Ecuația nu diferă de (XXII, 3—27) decît prin factorii numerici.

Metoda ebulioscopică a fost aplicată, de exemplu, la studierea soluțiilor apoase de manită[1]. Cîteva rezultate obținute la o presiune apropiată de 1 atm (881 mm col · Hg) sînt redate în tabloul XXII—2. Integralele au fost efectuate grafic. Contribuția ultimului termen este redusă.

Pentru soluțiile diluate, $a_1 = x_1 = 1 - x_2$, $\vartheta = \Delta T$ — ridicarea punctului de fierbere; neglijînd termenul în ϑ^2, deoarece este infinit mic de ordin superior față de ϑ, ecuația (XXII, 4—6) devine:

$$\ln(1 - x_2) = -\frac{\lambda_0}{RT_0^2}\Delta T$$

[1] I. G. Murgulescu, Rodica Vîlcu, *Z. phys. Chem.*, **224**, 241 (1963).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XXII—2

Activităţile a_1 şi a_2/m dintr-o soluţie apoasă de manită

m	ϑ	j	$\frac{\vartheta}{m}$	$\int_0^m j \, d \ln m$	$\int_0^{\vartheta_m} \frac{\vartheta}{m} \, d\vartheta$	a_1	$\gamma_2 = \frac{a_2}{m}$
0,055	0,0270	0,0658	0,4909	0,0807	0,0271	0,999	0,863
0,300	0,1425	0,0981	0,4750	0,2070	0,1478	0,995	0,735
0,545	0,2728	0,0499	0,5005	0,2942	0,2686	0,991	0,706
0,750	0,3780	0,0481	0,5013	0,3100	0,3696	0,987	0,695
1,070	0,5360	0,0480	0,5009	0,3074	0,5274	0,982	0,682

Fracţia molară x_2 fiind foarte mică comparativ cu unitatea, $\ln (1 - x_2) \sim \sim - x_2$; se obţine astfel expresia :

$$\Delta T = \frac{R T_0^2}{\lambda_0} x_2 \qquad \text{(XXII, 4—17)}$$

dedusă şi fundamentată anterior[1] pe cale cinetică. Tot acolo a fost dată valoarea constantelor ebulioscopice ale unor solvenţi şi a fost indicată aplicarea măsurătorilor ebulioscopice la determinarea greutăţilor moleculare ale substanţelor dizolvate.

5. PRESIUNEA OSMOTICĂ A SOLUŢIILOR

Producerea presiunii osmotice, legile sale şi teoria sa cinetică — moleculară au fost tratate anterior[2]. Aici urmează să prezentăm numai teoria

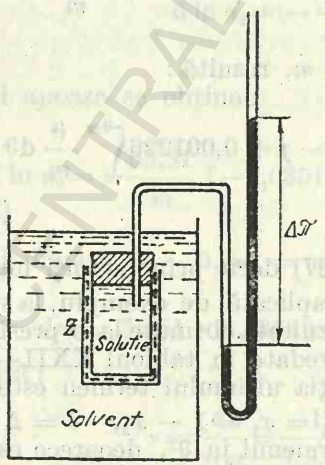


Fig. XXII—3. — Celulă pentru producerea şi măsurarea presiunii osmotice.

termodinamică a fenomenului. În acest scop să considerăm momentul cînd, în urma presiunii hidrostatice $\Delta\Pi$, sistemul solvent pur — soluţie se află în stare de echilibru : fig. XXII—3. În aceste condiţii potenţialul

[1] Vol. II, 1, p. 915—916.
[2] Vol. II, 1, p. 920—929.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

chimic μ_1^0 al solventului pur este egal cu potențialul chimic μ_1 al solventului din soluție, adică:

$$\mu_1^0 = \mu_1 + RT \ln a_1 \qquad \text{(XXII, 5—1)}$$

Derivînd în raport cu presiunea Π, se obține:

$$\frac{d\mu_1}{d\Pi} d\Pi = \bar{V}_1 d\Pi = - RT(d \ln a_1)_T$$

Integrînd între Π^0 și Π cînd $a_1 = 1$ și a_1 și presupunînd lichidul incompresibil, $\bar{V}_1$ rămîne constant:

$$\int_{\Pi^0}^{\Pi} \bar{V}_1 d\Pi = - RT \int_1^{a_1} d \ln a_1 \quad \text{sau} \quad \bar{V}_1(\Pi - \Pi^0) = \bar{V}_1 \Delta\Pi = - RT \ln a_1$$

(XXII, 5—2)

Notînd diferența $\Delta\Pi$ cu Π, ecuația precedentă se poate scrie sub forma:

$$\Pi \bar{V}_1 = - RT \ln a_1 \qquad \text{(XXII, 5—3)}$$

unde Π reprezintă presiunea osmotică. Ecuația (XXII, 5—3) oferă de asemenea posibilitatea de a determina activitatea a_1 din măsurători de presiune osmotică.

În soluții diluate:

$$\ln a_1 = \ln x_1 = \ln (1 - x_2) \sim - x_2, \quad \bar{V}_1 \sim V_1$$

V_1 fiind volumul molar al solventului. În urma acestor simplificări ecuația (XXII, 5—3) devine:

$$\Pi V_1 = x_2 RT \quad \text{sau} \quad \Pi = \frac{RT}{V_1} x_2 \qquad \text{(XXII, 5—4)}$$

Cum $x_2 = \dfrac{n}{N + n}$, n fiind numărul de molecule-gram dizolvate în N molecule-gram de solvent, raportul $\dfrac{x_2}{V_1}$ poate fi pus sub forma:

$$\frac{x_2}{V_1} \sim \frac{n}{V_1 N} = \frac{n}{V} = c$$

unde V este volumul total al soluției iar c concentrația substanței dizolvate. Ecuația (XXII, 5—4) poate fi scrisă sub forma echivalentă:

$$\Pi = RT c \qquad \text{(XXII, 5—5)}$$

Regăsim ecuația lui van't Hoff, dedusă altă dată[1] prin metoda cinetică.

[1] Vol. II, 1, p. 926.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Soluţiile prezintă presiuni osmotice deosebit de mari. Astfel, într-o soluţie molară, în care $c = 1$, presiunea osmotică este egală, la 25°C, cu produsul 0,08206 ×298,1 atm, adică peste 24 atm. Chiar şi o soluţie foarte diluată, 0,001 m, prezintă încă o presiune de 0,024 atm, adică 0,024 × ×760 = 18,2 mm col. Hg, presiune perfect accesibilă măsurătorilor experimentale. De aici utilizarea măsurătorilor de presiune osmotică pentru determinări de greutăţi moleculare la polimeri, de la care nu se pot obţine decît soluţii foarte diluate.

6. LEGEA DE REPARTIŢIE A LUI NERNST

Legea de repartiţie a lui Nernst se referă la tranziţia între două faze a unei substanţe dizolvate. Cele două faze sînt reprezentate prin două lichide nemiscibile. La temperatură şi presiune constantă potenţialele chimice μ_2' şi μ_2'' ale substanţei dizolvate, la echilibru între cele două faze lichide, trebuie să fie egale:

$$\mu_2' = \mu_2'' \qquad \text{(XXII, 6—1)}$$

unde:

$$\mu_2' = \dot{\mu}_2' + RT \ln a_2' \qquad \text{(XXII, 6—2)}$$

$$\mu_2'' = \dot{\mu}_2'' + RT \ln a_2'' \qquad \text{(XXII, 6—3)}$$

diferitele mărimi avînd semnificările cunoscute. Din aceste trei ecuaţii rezultă:

$$\ln \frac{a_2'}{a_2''} = -\frac{\dot{\mu}_2' - \dot{\mu}_2''}{RT} \qquad \text{(XXII, 6—4)}$$

sau:

$$\frac{a_2'}{a_2''} = e^{-\frac{\dot{\mu}_2' - \dot{\mu}_2''}{RT}} = C \qquad \text{(XXII, 6—5)}$$

unde, la presiune şi temperatură constantă, C este o constantă numită *coeficient de repartiţie* al substanţei dizolvate.

În soluţiile ideale sau foarte diluate, activităţile a_2' şi a_2'' pot fi înlocuite prin fracţiile molare x_2', x_2'', molalităţile m_2', m_2'' sau concentraţiile volumetrice c_2', c_2''. Ecuaţia obţinută:

$$\frac{m_2'}{m_2''} = \frac{c_2'}{c_2''} = C \qquad \text{(XXII, 6—6)}$$

formează expresia legii de repartiţie a lui Nernst.

Abateri de la legea lui Nernst au loc, evident, cînd soluţiile formate sînt concentrate. În acest caz, scriind ecuaţia (XXII, 6—5) sub forma:

$$\frac{\gamma_2' x_2'}{\gamma_2'' x_2''} = C \qquad \text{(XXII, 6—7)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și determinînd constanta C din studiul soluțiilor diluate, se poate utiliza această din urmă ecuație la evaluarea raportului $\frac{\gamma_2'}{\gamma_2''}$ dintre coeficienții de activitate din cele două soluții.

Un coeficient de repartiție riguros constant este de așteptat numai cînd ambele soluții formate conțin același fel de particule, spre exemplu molecule de neelectroliți. Cînd starea moleculară din cele două faze diferă, se înregistrează importante abateri de la legea lui Nernst. Un exemplu ne oferă repartiția acidului benzoic între benzen și apă: pe cînd în benzen acidul benzoic formează dimeri, în apă este parțial disociat în ioni. În cazuri ca acesta trebuie considerate echilibrele de asociație și disociație electrolitică pentru evaluarea concentrațiilor diferitelor particule din soluții.

Dependența de temperatură a coeficientului de repartiție C se obține derivînd ecuația (XXII, 6—4) în raport cu temperatura:

$$\frac{\partial \ln \frac{a_2'}{a_2''}}{\partial T} = \frac{\partial \ln C}{\partial T} = \frac{\bar{H}_2' - \bar{H}_2''}{RT^2} \qquad \text{(XXII, 6—8)}$$

$\bar{H}_2' - \bar{H}_2''$ fiind căldura de transfer a substanței dizolvate între cele două faze.

Prin aceeași metodă se obține dependența coeficientului C de presiune:

$$\frac{\partial \ln \frac{a_2'}{a_2''}}{\partial P} = \frac{\partial \ln C}{\partial P} = \frac{\bar{V}_2'' - \bar{V}_2'}{RT} \qquad \text{(XXII, 6—9)}$$

unde $\bar{V}_2'' - \bar{V}_2'$ este diferența dintre volumele molare parțiale ale substanței dizolvate în cei doi solvenți, la diluție infinită.

Integrînd ecuațiile (XXII, 6—8) și (XXII, 6—9), se obțin expresiile:

$$\ln C = \int_{T_0}^{T} \frac{\bar{H}_2' - \bar{H}_2''}{RT^2}\, dT + C_{T_0}^0 \qquad \text{(XXII, 6—10)}$$

$$\ln C = \int_{P_0}^{P} \frac{\bar{V}_2'' - \bar{V}_2'}{RT}\, dP + C_{P_0}^0 \qquad \text{(XXII, 6—11)}$$

în care $C_{T_0}^0$ și $C_{P_0}^0$ sînt constante de integrare și reprezintă valoarea coeficientului de repartiție C la temperatura T_0 și presiunea P_0.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXIII

SOLUȚII MULTICOMPONENTE DE NEELECTROLIȚI

În capitolul precedent, o atenție deosebită a fost acordată soluțiilor binare, formate dintr-un solvent și o substanță dizolvată. Cînd s-au considerat soluții multicomponente (spre exemplu în cazul diminuării relative a tensiunii de vapori a unei soluții diluate) s-a admis (tacit) că în soluțiile diluate nu au loc interacții între particulele substanțelor dizolvate, cărora li s-au atribuit numai proprietăți coligative. Urmează acum să renunțăm la această simplificare restrictivă și să abordăm soluțiile multicomponente de neelectroliți dintr-un punct de vedere mai realist, utilizînd chiar și pentru caracterizarea termodinamică a componentelor dintr-o soluție diluată activitățile și coeficienții de activitate. O asemenea tratare este necesară fiindcă moleculele componentelor dizolvate fiind diferite, între ele se exercită indubitabil forțe de interacție, chiar și în soluțiile diluate.

Vom începe cu soluțiile multicomponente diluate de neelectroliți, a căror tratare termodinamică este mai simplă, urmînd să considerăm apoi și soluțiile multicomponente concentrate.

1. SOLUȚII MULTICOMPONENTE DILUATE

Pentru logaritmul coeficientului de activitate al componentului 2 dintr-o soluție în care componentelor dizolvate le revin fracțiile molare x_2, x_3, x_4, ..., Wagner[1] a propus o dezvoltare în serie Taylor:

$$\ln \gamma_2(x_2 x_3, \ldots) = \ln \gamma_2^0 + k_{22}x_2 + k_{23}x_3 + k_{24}x_4 + \ldots \qquad \text{(XXIII, 1—1)}$$

în care coeficienții k_{22}, k_{23}, ... sînt definiți prin relațiile:

$$k_{22} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}, \quad k_{23} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3}, \ldots$$

Derivatele se referă la cazurile limită cînd concentrațiile celorlalte componente sînt egale cu zero, iar termenii care ar implica derivate de ordin superior sînt neglijați. Termenul $k_{22}x_2$ reprezintă interacțiile dintre moleculele componentului 2, termenul $k_{23}x_3$, interacțiile dintre moleculele componentului 2 și componentului 3 etc.

---

[1] C. Wagner, „Thermodynamics of Alloys. Reading Mass", 1953, p. 51.

Este ușor de observat că ecuația (XXIII, 1—1) mai poate fi scrisă sub forma:

$$\ln \gamma_2(x_2, x_3, \ldots) = \ln \gamma_2^0 + \ln \frac{\gamma_2(x_2, x_3 = 0, x_4 = 0, \ldots)}{\gamma_2^0} + \\ + \ln \frac{\gamma_2(x_2 = 0, x_3, x_4 = 0 \ldots)}{\gamma_2^0} + \ldots \qquad \text{(XXIII, 1—2)}$$

Deci coeficientul de activitate al componentului 2 dintr-o soluție multicomponentă diluată poate fi obținut din valorile sale γ_2 din soluția binară $1 - 2$ și valorile sale limită pentru $x_2 \to 0$ din soluțiile $1-2-3, 1-2-4, \ldots$

Ecuații similare pot fi scrise pentru coeficienții de activitate ai celorlalte componente. În general:

$$\ln \gamma_i(x_2, x_3, \ldots x_i \ldots) = \ln \gamma_i^0 + \ln \frac{\gamma_i(x_2, x_3 = 0 \ldots x_i = 0 \ldots)}{\gamma_i^0} + \\ + \ln \frac{\gamma_i(x_2 = 0, x_3, \ldots x_i = 0 \ldots)}{\gamma_i^0} + \ln \frac{\gamma_i(x_2 = 0, x_3 = 0, \ldots x_i \ldots)}{\gamma_i^0} + \\ + \ln \frac{\gamma_i(x_2 = 0, x_3 = 0, \ldots x_i = 0, \ldots)}{\gamma_i^0} + \ldots \qquad \text{(XXIII, 1—3)}$$

Deoarece $dG(x_1, x_2, \ldots)$ este o diferențială totală exactă, rezultă[1]:

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_i} \qquad \text{(XXIII, 1—4)}$$

Scriind ecuația (XXIII, 1—1) pentru γ_i și γ_j, rezultă:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + x_2 k_{i2} + x_3 k_{i3} + \ldots + x_i k_{ii} + x_j k_{ij} + \ldots$$

$$\ln \gamma_j = \ln \gamma_j^0 + x_2 k_{j2} + x_3 k_{j3} + \ldots + x_i \ln k_{ji} + x_j k_{jj} + \ldots$$

Derivînd prima ecuație în raport cu x_j, a doua în raport cu x_i, se obțin egalitățile:

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} = k_{ij}, \quad \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_i} = k_{ji}$$

de unde urmează:

$$k_{ij} = k_{ji} \qquad \text{(XXIII, 1—5)}$$

În tabloul XXIII—1 sînt date valorile coeficienților k_{ij} și k_{ji} pentru soluții diluate, în fier lichid. Tabloul permite evaluarea coeficienților de interacție k pentru soluții diluate în fier lichid.

[1] Demonstrația este dată în Apendice V.

S-a încercat să se raporteze coeficienții k_{ij} la coeficienții k_{ii} și k_{jj} de interacție dintre substanțele dizolvate însăși, dar fără succes.

TABLOUL XXIII—1 [1]

Valorile coeficienților k_{ij} și k_{ji} pentru soluții în fier lichid, la 1600°C

Componentul adaos j	Componentul i					
	H	C	N	O	Si	S
C	+42?	+11,1	+12?	−6,4	+10	+6
O	—	—	+3,5	−13	—	—
Al	—	0,7	−0,3	−1300	—	6,5
Si	3,2	11,2	+5,4	−2?	3,4	7,6
P	—	—	—	+8,9	11	5,7
S	—	—	—	−12	—	−3,8
V	—	−8,0	−20,5	−57	—	—
Nb	−1,5	−23	—	—	—	—
Ta	—	—	25,2	—	—	—
Cr	—	−5,1	−9,6	−8,8	—	−4,7
Mo	—	−3,5	−4,5	1,4	—	—
W	—	−2,3	−1,1	6,4	—	—
Mn	—	−1,4	−4,5	0?	0?	−5,7
Co	—	2,9	2,7	1,7	—	—
Ni	—	2,9	2,6	1,4	1,2	0
Cu	—	4,2	2,4	−2,5	—	−3,2
Pt	—	—	—	3,6	—	—
Au	—	—	—	−3		
Sn	—	0	3,4	0		

2. SOLUȚII MULTICOMPONENTE CONCENTRATE

Studiul termodinamic al soluțiilor ternare și multicomponente se bazează pe aplicația ecuației lui Gibbs-Duhem. Prima încercare reușită este datorată lui Darken[2], care a arătat că se pot determina potențialele chimice ale componentelor unui sistem multicomponent din datele experimentale privind potențialul chimic, la toate compozițiile, al unui singur component.

Pentru tratarea unei soluții ternare, se pleacă de la relația[3] :

$$\bar{G}_2 = G + (1 - x_2)\left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} \qquad \text{(XXIII, 2—1)}$$

în care G este potențialul termodinamic molar al lui Gibbs. Regrupînd termenii și împărțind prin $(1 - x_2)^2$, rezultă :

$$\frac{G}{(1 - x_2)^2} + \frac{1}{1 - x_2}\left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = \frac{\bar{G}_2}{(1 - x_2)^2}$$

[1] J. Chipman, *J. Iron Steel Inst. (London)*, **180**, 97 (1955).
[2] L. S. Darken, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2909 (1950).
[3] Pentru deducerea relației : Apendice VI.

sau :

$$\left(\partial \frac{G}{\frac{1-x_2}{\partial x_2}}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = \frac{\bar{G}_2}{(1-x_2)^2} \qquad \text{(XXIII, 2—1')}$$

Integrînd de la $x_2 = 1$ la x_2, rezultă :

$$G - (1-x_2)\lim_{x_2\to 1}\frac{G}{1-x_2} = (1-x_2)\int_1^{x_2}\frac{\bar{G}_2}{(1-x_2)^2}\,dx_2 \qquad \text{(XXIII, 2—2)}$$

Limita din această ecuație este nedeterminată. Pentru suprimarea nedeterminării aplicăm regula lui l'Hôspital :

$$\lim_{x_2\to 1}\frac{G}{1-x_2} = -\lim_{x_2\to 1}\left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}}$$

Ținînd seamă de ecuația (XXIII, 2—1), această expresie devine :

$$\lim_{x_2\to 1}\frac{G}{1-x_2} = -\lim_{x_2\to 1}\frac{\bar{G}_2 - G}{1-x_2}$$

În virtutea relațiilor :

$$G = x_1\bar{G}_1 + x_2\bar{G}_2 + x_3\bar{G}_3 \qquad \text{(XXIII, 2—3)}$$

$$x_1 = \frac{1-x_2}{1+\frac{x_3}{x_1}}, \qquad x_3 = \frac{1-x_2}{1+\frac{x_1}{x_3}} \qquad \text{(XXIII, 2—4)}$$

din ecuația (XXIII, 2—3) rezultă :

$$\lim_{x_2\to 1}\frac{G}{1-x_2} = \left[\bar{G}_2 + \frac{1}{1+\frac{x_3}{x_1}}\bar{G}_1 + \frac{1}{1+\frac{x_1}{x_3}}\bar{G}_3\right]_{x_2=1} \qquad \text{(XXIII, 2—3')}$$

Să alegem ca stare standard componentele pure, pentru care $x_i = 1$. În acest caz, limita devine :

$$\lim_{x_2\to 1}\frac{G}{1-x_2} = \frac{1}{1+\frac{x_3}{x_1}}(\bar{G}_1)_{x_2=1} + \frac{1}{1+\frac{x_1}{x_3}}(\bar{G}_3)_{x_2=1} \qquad \text{(XXIII, 2—3'')}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd din nou seamă de (XXIII, 2—4), ecuația (XXIII, 2—2) ia forma :

$$G = x_1(\bar{G}_1)_{x_3=1} + x_3(\bar{G}_3)_{x_2=1} + (1 - x_2)\int_1^{x_2} \frac{\bar{G}_2}{(1 - x_2)^2}\,\mathrm{d}x_2 \qquad \text{(XXIII, 2—5)}$$

Cele două constante $(\bar{G}_1)_{x_2=1}$ și $(\bar{G}_3)_{x_2=1}$ pot fi determinate din măsurători efectuate la sistemele binare 1—2 și 2—3. Ele pot fi exprimate cu ajutorul ecuației lui Gibbs-Duhem sau deduse din ecuația precedentă punînd succesiv $x_3 = 0$, $x_1 = 0$, în ambele cazuri $x_2 = 0$. Se obține astfel :

$$(\bar{G}_1)_{x_2=1} = -\left[\int_1^0 \frac{\bar{G}_2}{(1 - x_2)^2}\,\mathrm{d}x_2\right]_{x_3=0}$$

$$(\bar{G}_3)_{x_2=1} = -\left[\int_1^0 \frac{\bar{G}_2}{(1 - x_2)^2}\,\mathrm{d}x_2\right]_{x_1=0}$$

Înlocuind aceste constante în (XXIII, 2—5) se obține expresia finală :

$$G = (1 - x_2)\left[\int_1^{x_2} \frac{\bar{G}_2}{(1 - x_2)^2}\,\mathrm{d}x_2\right]_{\frac{x_1}{x_3}} - x_1\left[\int_1^0 \frac{\bar{G}_2}{(1 - x_2)^2}\,\mathrm{d}x_2\right]_{x_3=0} -$$

$$- x_3\left[\int_1^0 \frac{\bar{G}_2}{(1 - x_2)^2}\,\mathrm{d}x_2\right]_{x_1=0} \qquad \text{(XXIII, 2—6)}$$

Integralele pot să fie efectuate pentru soluții omogene sau amestecuri de lichide perfect miscibile. Ecuația permite evaluarea potențialului termodinamic molar G al unei soluții ternare în funcție de potențialul parțial molar $\bar{G}_2$ al unui singur component.

De menționat că atunci cînd G poate fi determinat la toate compozițiile, $\bar{G}_1$ și $\bar{G}_3$ pot fi evaluate scriind ecuația (XXIII, 2—1′) sub următoarele forme :

$$\bar{G}_1 = (1 - x_1)^2\left(\frac{\partial \dfrac{G}{1 - x_1}}{\partial x_1}\right)_{\frac{x_2}{x_3}} \qquad \text{(XXIII, 2—7)}$$

$$\bar{G}_3 = (1 - x_3)^2\left(\frac{\partial \dfrac{G}{1 - x_3}}{\partial x_3}\right)_{\frac{x_1}{x_2}}$$

la care adăugînd și ecuația (XXIII, 2—1′) :

$$\bar{G}_2 = (1 - x_2)^2\left(\frac{\partial \dfrac{G}{1 - x_2}}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}}$$

rezultă că pot fi calculate $\bar{G}_1$, $\bar{G}_2$ și $\bar{G}_3$ la toate compozițiile, dacă se cunoaște $\bar{G}_2$ la aceste compoziții.

Celelalte funcții termodinamice pot fi de asemenea ușor formulate. Astfel :

$$\left(\frac{\partial \dfrac{\bar{G}_2}{(1-x_2)^2}/T}{\partial \dfrac{1}{T}}\right)_{P,\,\text{comp.}} = \frac{\bar{H}_2 - H_2^0}{(1-x_2)^2} \qquad \text{(XXIII, 2—8)}$$

$$\left(\frac{\partial \dfrac{\bar{G}_2}{(1-x_2)^2}}{\partial T}\right)_{P,\,\text{comp.}} = \frac{S_2^0 - \bar{S}_2}{(1-x_2)^2} \qquad \text{(XXIII, 2—9)}$$

$$\left(\frac{\partial \dfrac{\bar{G}_2}{(1-x_2)^2}}{\partial P}\right)_{T,\,\text{comp.}} = \frac{\bar{V}_2 - V_2^0}{(1-x_2)^2} \qquad \text{(XXIII, 2—10)}$$

Se poate arăta că, în general, expresiile din dreapta egalităților sînt totdeauna finite.

Ecuația (XXIII, 2—6) poate fi ușor generalizată :

$$G = (1-x_2)\left[\int_1^{x_2} \frac{\bar{G}_2}{(1-x_2)^2}\,\mathrm{d}x_2\right]_{\frac{x_2}{x_1},\,\frac{x_4}{x_1}} \cdots - x_1\left[\int_1^{0} \frac{\bar{G}_2}{(1-x_2)^2}\,\mathrm{d}x_2\right]_{\frac{x_2}{x_1},\,\frac{x_4}{x_1}\ldots=0} \qquad \text{(XXIII, 2—11)}$$

$$- x_2\left[\int_1^{0} \frac{\bar{G}_2}{(1-x_2)^2}\,\mathrm{d}x_2\right]_{\frac{x_1}{x_3},\,\frac{x_4}{x_3}\ldots=0} - \ldots$$

La baza expresiilor precedente stau următoarele premise :

— G este o funcție molară extensivă și ecuația lui Gibbs-Duhem este aplicabilă ;

— G se alege așa ca, pentru fiecare component pur, valoarea sa să fie nulă ;

— $\bar{G}_2$ este proporțional cu $1 - x_2$, în vecinătatea fracției molare $x_2 = 1$.

Ecuațiile (XXIII, 2—7) au fost confirmate de Meligren[1] prin studiul sistemului lichid Bi—Cd—Sn.

Pentru a obține ecuații ușor de aplicat, Wagner[2] și Schuhmann[3] au dezvoltat alte metode de integrare a ecuației lui Gibbs-Duhem. Toate prezintă dificultate la aplicarea ecuației lui Gibbs-Duhem la soluții foarte diluate. Mc Kay[4] a aplicat metode similare, utilizînd molalitățile pentru exprimarea compozițiilor.

[1] S. Mellgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5037 (1957).
[2] C. Wagner, op. cit., p. 19—22.
[3] R. Schuhmann, Jr., *Acta Met.*, **3**, 219 (1955).
[4] H. A. C. Mc Kay, *Nature*, **169**, 464 (1962).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Gokcen[1] a arătat că toate aceste metode sînt strîns legate între ele și pot fi obținute pe o cale simplă, aplicînd proprietățile diferențialelor totale exacte fie asupra ecuației lui Gibbs-Duhem, fie asupra diferențialei totale a funcției G, la temperatură și presiune constantă.

Considerînd mai întîi un *sistem ternar*, diferențiala dG a potențialului lui Gibbs, la temperatură și presiune constantă este:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 \qquad \text{(XXIII, 2—12)}$$

mărimile care figurează în această expresie avînd semnificările cunoscute. Dacă valorile experimentale ale potențialului chimic μ_1, la diferite compoziții sînt cunoscute, mărimile μ_2 și μ_3 pot fi evaluate din relații de forma[2]:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{n_2,n_3} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}\right)_{n_1,n_3} \qquad \text{(XXIII, 2—13)}$$

Să alegem ca variabile independente, în locul mărimilor n_i, expresiile:

$$x = \frac{n_3}{n_1 + n_3}, \quad y = \frac{n_3}{n_2 + n_3} \qquad \text{(XXIII, 2—14)}$$

Introducînd noile variabile, ecuația precedentă devine:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_y = \frac{y^2}{x^2}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial y}\right)_x \qquad \text{(XXIII, 2—15)}$$

Relația corespunzătoare pentru μ_3 se obține interschimbînd 2 cu 3 în (XXIII, 2—13):

$$\left(\frac{\partial \mu_3}{\partial n_1}\right)_{n_2,n_3} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_3}\right)_{n_1,n_2}$$

și apoi în ecuațiile (XXIII, 2—14) așa ca:

$$z = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad 1 - y = \frac{n_2}{n_2 + n_3}$$

cînd rezultă:

$$\left(\frac{\partial \mu_3}{\partial z}\right)_y = -\left(\frac{1-y}{z}\right)^2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial y}\right)_z \qquad \text{(XXIII, 2—16)}$$

Ecuațiile (XXIII, 2—15) sau (XXIII, 2—16) pot fi integrate pentru a

---

[1] N. A. Gokcen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 401 (1960).
[2] Apendice IV, ecuația (4).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

obține potențialele chimice μ_2 sau μ_3:

$$\mu_2(x, y) - \mu_2(x \to 0, y) = \int_{x \to 0}^{x} \frac{y^2}{x^2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial y} \right)_x \mathrm{d}x \qquad \text{(XXIII, 2—17)}$$

În această ecuație, mărimea $\mu_2(x \to 0, y)$ poate fi evaluată din sistemul binar 1—2. Potențialul chimic μ_1 poate fi înlocuit prin expresia $RT \ln \gamma_1$. Atunci, integrarea ecuației poate fi efectuată, reprezentînd $\ln \gamma_1$ în funcție de y, pentru valori constante ale variabilei x. Pantele tangentei la valorile alese ale variabilei y dau cîtul diferențial $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial y} \right)_x$. Înmulțind valorile acestuia cu y^2/x^2 și reprezentînd rezultatul în funcție de x în alt grafic, se evaluează integrala prin metodă cunoscută. În același mod poate fi tratată ecuația (XXIII, 2—16).

Într-o altă metodă de tratare a *sistemelor ternare* se pleacă de la ecuația[1]:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \mu_1} \right)_{n_2/n_3} = - \left(\frac{\partial n_1}{\partial n_2} \right)_{\mu_1, n_3} \qquad \text{(XXIII, 2—18)}$$

și se elimină n_1 și n_2 cu ajutorul relațiilor:

$$\left(\frac{\partial n_1}{\partial n_2} \right)_{n_3} = \left(\frac{\partial \dfrac{n_1}{n_3}}{\partial \dfrac{n_2}{n_3}} \right)_{n_3} = \frac{\partial \dfrac{x_1}{x_3}}{\partial \dfrac{x_2}{x_3}} \qquad \text{(XXIII, 2—19)}$$

Astfel, ecuația (XXIII, 2—18) devine:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \mu_1} \right)_{n_2/n_3} = - \left(\frac{\partial \dfrac{x_1}{x_3}}{\partial \dfrac{x_2}{x_3}} \right)_{\mu_1} \qquad \text{(XXIII, 2—20)}$$

Fracțiile molare fiind independente de n_3, acesta a fost omis în membrul al doilea. Ultima ecuație a fost obținută de asemenea de Schuhmann[2].

În tratarea lui Wagner[3] sînt alese ca variabile independente, pentru exprimarea potențialului chimic, x_1 și $y = \dfrac{x_2}{x_2 + x_3}$. Eliminînd fracțiile molare x_2 și x_3 din (XXIII, 2—20), cu ajutorul relației $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, notînd apoi că atunci cînd raportul $\dfrac{n_2}{n_3}$ este constant, y este

[1] Deducerea: Apendice VII.
[2] R. Schuhmann, op. cit.
[3] C. Wagner, op. cit.

de asemenea constant și multiplicînd în ambii membri cu $(\partial\mu_1)_y$, se obține :

$$(\partial\mu_2)_y = \frac{y}{(1-x_1)^2}\left(\frac{\partial x_1}{\partial y}\right)_{\mu_1}(\partial\mu_1)_y - \frac{x_1}{1-x_1}(\partial\mu_1)_y \qquad \text{(XXIII, 2—21)}$$

Împărțind ambii membri prin $(\partial x_1)_y$ și ținînd seama de relația[1] :

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y}\right)_{\mu_1}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_y = -\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial y}\right)_{x_1}$$

se obține ecuația lui Wagner :

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_y = -\frac{y}{(1-x_1)^2}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial y}\right)_{x_1} - \frac{x_1}{1-x_1}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_y \qquad \text{(XXIII, 2—22)}$$

Relația corespunzătoare pentru μ_3 se obține interschimbînd indicii 2 și 3 în ecuația precedentă și observînd că y și dy devin $1-y$ și $-dy$; ultimul termen rămîne neschimbat.

Wagner a utilizat o metodă analitică pentru integrarea ecuației (XXIII, 2—22) iar Schuhmann,o integrare grafică pentru ecuația (XXIII, 2—20).

Relațiile precedente pot fi extinse la sisteme multicomponente. Impunînd restricțiile ca $n_3, n_4 \ldots n_i$ să fie constante, ecuația (XXIII, 2—18) devine :

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \mu_1}\right)_{n_2, n_3, n_4, \ldots n_i} = -\left(\frac{\partial n_1}{\partial n_2}\right)_{\mu_1, n_2, n_4, \ldots n_i} \qquad \text{(XXIII, 2—23)}$$

sau :

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \mu_1}\right)_{\frac{n_2}{n_1}, \frac{n_3}{n_4} \ldots \frac{n_i-1}{n_i}} = -\left(\frac{\partial \frac{x_1}{x_3}}{\partial \frac{x_2}{x_3}}\right)_{\mu_1 \frac{n_3}{n_4} \ldots \frac{n_i-1}{n_i}} \qquad \text{(XXIII, 2—24)}$$

Integrarea acestei ecuații poate fi efectuată printr-o metodă analitică sau grafică [2].

---

[1] Deducerea : Apendice VII.

[2] Pentru o prezentare mai completă : N. A. Gokcen, op. cit. ; K. S. Pitzer, L. Brewer, „Thermodynamics", G. N. Lewis — M. Randall, New York, Toronto, London, 1961, p. 552—562.

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXIV

SOLUȚII DE ELECTROLIȚI

O parte importantă din proprietățile soluțiilor de electroliți a format obiectul unei tratări anterioare [1]. Astfel, paralel cu expunerea teoriilor molecular-cinetice ale acestor sisteme, au fost prezentate și unele din mărimile termodinamice care le caracterizează : grad și constantă de disociație electrolitică, activitate și coeficienți de activitate ai electroliților, tărie ionică... Alte proprietăți termodinamice ale soluțiilor de electroliți au fost menționate în capitolele IV și V : capacitățile calorifice, căldurile de dizolvare, de diluare și altele. Totodată, tratarea termodinamică a soluțiilor de neelectroliți, din capitolul XXII, cu ușoare adaptări, își păstrează valabilitatea și pentru soluțiile de electroliți.

În acest capitol urmează să fie recapitulate cîteva definiții de importanță deosebită, cum sînt activitatea medie, tăria ionică, să fie ilustrate metodele termodinamice de determinare a activității soluțiilor de electroliți cu date experimentale și să fie completate aceste metode cu noi metode, proprii acestor soluții.

Vom considera mai întîi soluții binare și numai în al doilea rînd, soluții ternare și multicomponente.

1. RECAPITULAREA CÎTORVA DEFINIȚII

Electroliții se împart în două mari clase : *electroliți slabi*, cum sînt acizii organici și bazele organice și *electroliți tari*, ai căror reprezentanți tipici sînt acizii minerali, bazele minerale și îndeosebi sărurile minerale. Disocierea unui electrolit slab, în soluțiile sale apoase :

$$X \rightleftarrows \nu_+ X^+ + \nu_- X^-$$

în care ν_+ este numărul cationilor iar ν_- al anionilor în care se disociază electrolitul, ascultă de legea echilibrului chimic :

$$\frac{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}{a_2} = K \qquad (XXIV, 1-1)$$

unde a_+ și a_- reprezintă activitățile celor doi ioni X^+, X^- iar a_2 activitatea părții nedisociate din X, pe care o putem numi *activitatea electrolitului* ; K este *constanta de disociație electrolitică*. În soluțiile diluate ale electroliților slabi activitățile a_+, a_-, a_2, pot fi identificate cu concentrațiile volumetrice c_+, c_-, c_2, ale speciilor chimice corespunzătoare.

[1] Vol. II, 1, p. 937—978.

Disocierea electroliților tari nu urmează legea echilibrului chimic nici la mari diluții și o constantă de disociație nu poate fi definită : disocierea electrolitului este atît de avansată încît concentrația fracțiunii de molecule c_2 și activitatea corespunzătoare a_2 nu pot fi determinate. De aceea, Lewis a propus să se aleagă ca stare normală a părții nedisociate, starea pentru care $K = 1$. În acest caz, ecuația (XXIV, 1—1) devine :

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_2 \qquad \text{(XXIV, 1—2)}$$

Se numește *activitate medie* $a_\pm$ *a electrolitului*, mărimea definită prin expresia :

$$a_\pm = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = a_2^{\frac{1}{\nu}} \qquad \text{(XXIV, 1—3)}$$

în care $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Pentru un electrolit binar, de tipul clorurii de potasiu, care se disociază după schema :

$$X \rightleftarrows X^+ + X^-$$

$\nu_+ = \nu_- = 1$ și activitatea medie se reduce la expresia simplă :

$$a_\pm = (a_+ a_-)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(XXIV, 1—4)}$$

Coeficientul mediu de activitate al electrolitului, $\gamma_\pm$, este definit prin relația :

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{c_\pm} \qquad \text{(XXIV, 1—5)}$$

în care *concentrației medii* $c_\pm$ îi revine expresia generală :

$$c_\pm = (c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \qquad \text{(XXIV, 1—6)}$$

Dacă c este concentrația volumetrică a electrolitului, atunci $c_+ = \nu_+ c$, $c_- = \nu_- c$, iar concentrația medie $c_\pm$ devine :

$$c_\pm = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} c \qquad \text{(XXIV, 1—7)}$$

Coeficienții individuali de activitate γ_+, γ_- ai cationilor și anionilor sînt definiți prin expresiile curente :

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{c_+}, \quad \gamma_- = \frac{a_-}{c_-} \qquad \text{(XXIV, 1—8)}$$

BCUAS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seamă de (XXIV, 1—5), (XXIV, 1—3) și (XXIV, 1—6), putem scrie consecutiv :

$$\gamma_{\pm} = \frac{(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}}{(c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}} = \left[\left(\frac{a_+}{c_+}\right)^{\nu_+}\left(\frac{a_-}{c_-}\right)^{\nu_-}\right]^{\frac{1}{\nu}} = (\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

sau :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \qquad \text{(XXIV, 1—9)}$$

Este expresia care invederează legătura dintre coeficientul mediu de activitate $\gamma_{\pm}$ al electrolitului și coeficienții individuali de activitate γ_+, γ_- ai ionilor. Din (XXIV, 1—5), (XXIV, 1—7) și (XXIV, 1—9) rezultă :

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} c_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} (\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} c \qquad \text{(XXIV, 1—10)}$$

Este expresia activității medii $a_{\pm}$ a electrolitului în funcție de coeficienții individuali ai ionilor γ_+, γ_- și de concentrația sa c.

În soluțiile unui electrolit binar mono-monovalent $\nu_+ = \nu_- = 1$, $\nu = \nu_+ + \nu_- = 2$, iar (XXIV, 1—9) și (XXIV, 1—10) iau formele simple :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+\gamma_-)^{\frac{1}{2}}$$
$$\text{(XXIV, 1—11)}$$
$$a_{\pm} = (\gamma_+\gamma_-)^{\frac{1}{2}} c$$

*Coeficienții rațional*i de activitate sînt definiți prin relația :

$$a_i = \gamma_i x_i \qquad \text{(XXIV, 1—12)}$$

în care x este fracția molară a ionului i. *Coeficienții practici* de activitate, care sînt de uz curent, se exprimă însă cu ajutorul molalității m_2 sau al concentrației volumetrice c_2. Valorile lor diferă atît între ele cît și față de valoarea coeficientului rațional de activitate. Dar, pe baza relațiilor care există între x_2, m_2, c_2, aceste valori pot fi transformate unele într-altele. Atît relațiile între cele trei concentrații, cît și formulele de transformare ale coeficienților corespunzători de activitate, au fost sistematic prezentate anterior [1] și o revenire nu este necesară.

O altă mărime, de mare utilitate, introdusă de Lewis, este *tăria ionică* J a unei soluții electrolitice, definită prin relația :

$$J = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2 \qquad \text{(XXIV, 1—13)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 949—950

în care c_i este concentrația volumetrică a ionului de specia i, iar z_i sarcina sa electrică. Dacă concentrația este exprimată în molalități, relația precedentă devine:

$$J = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \qquad \text{(XXIV, 1—14)}$$

Pe cale experimentală, Lewis a arătat că, în soluțiile diluate ale electroliților tari, coeficientul mediu de activitate este dat de relația:

$$\log \gamma_{\pm} = - |z_+ z_-| A \sqrt{J} \qquad \text{(XXIV, 1—15)}$$

independent de natura ionilor din soluție, în care $z_+ z_-$ reprezintă sarcina electrică a cationului și anionului care constituie electrolitul, iar A o constantă egală aproximativ cu 0,5. Această relație a fost pusă de Debye și Hückel la baza teoriei statistice a electroliților tari [1].

Coeficientul osmotic φ, introdus de Bjerrum [2], definit prin relația:

$$\frac{\Pi_{\text{real}}}{\Pi_{\text{ideal}}} = \varphi \qquad \text{(XXIV, 1—16)}$$

este o mărime utilizată de asemenea în termodinamica soluțiilor de electroliți. Presiunea osmotică Π_{real} a unei soluții oarecare este dată de relația (XXII, 5—3):

$$\Pi_{\text{real}} \bar{V}_1 = - RT \ln a_1$$

iar a unei soluții ideale Π_{ideal}, de relația (XXII, 5—4):

$$\Pi_{\text{ideal}} V_1 = RT x_2$$

Cum între $\bar{V}_1$ și V_1 diferența este neglijabilă, coeficientului osmotic îi revine expresia:

$$\varphi = - \frac{\ln a_1}{x_2} \qquad \text{(XXIV, 1—17)}$$

x_2 fiind fracția molară a substanței dizolvate din soluția diluată. Pentru o soluție diluată de neelectrolit, ea este legată de molalitatea m_2 prin relația [3]:

$$m_2 = \frac{1\,000}{M_1} x_2$$

---

[1] Vol. II, 1, p. 953.
[2] N. Bjerrum, *Z. Elektrochem.*, **24**. 321 (1917).
[3] Vol. II, 1, p. 950, ecuația (XLV, 4—19).

în care M_1 este greutatea moleculară a solventului. Pentru un electrolit care se discociază în ν ioni, relația precedentă devine:

$$m_2 = \frac{1\,000}{\nu M_1} x_2$$

Introducînd molalitatea în expresia (XXIV, 1—17), aceasta ia forma:

$$\varphi = -\frac{1\,000 \ln a_1}{\nu m_2 M_1} \qquad \text{(XXIV, 1—18)}$$

Prin această expresie este definit *coeficientul osmotic practic.*

Pentru soluții diluate, $\Pi_{\text{real}} = \Pi_{\text{ideal}}$ și coeficientul osmotic este egal cu unitatea.

2. ACTIVITATEA, DIN TENSIUNEA DE VAPORI A SOLVENTULUI

Vom considera soluții apoase binare de electroliți. Activitatea solventului se poate deduce din tensiunea sa de vapori și tensiunea de vapori a soluției de electrolit, cu ajutorul ecuației (XXII, 2—5).

Pentru a obține activitatea a_2, se aplică ecuația lui Gibbs-Duhem asupra ecuației (XXIV, 1—18), știind că $\frac{x_1}{x_2} = \frac{1\,000}{\nu m_2 M_1}$, unde $x_1 \sim 1$:

$$\mathrm{d} \ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2} \mathrm{d} \ln a_1 = -\frac{1\,000}{\nu m_2 M_1} \mathrm{d} \ln a_1 = \mathrm{d} \ln \gamma_\pm m_{2\pm} \qquad \text{(XXIV, 2—1)}$$

Din (XXIV, 1—18) și (XXIV, 2—1) rezultă:

$$-\frac{1\,000}{\nu_2 m_2 M_1} \mathrm{d} \ln a_1 = \mathrm{d}\varphi + \frac{\varphi}{m_2} \mathrm{d}m_2 = \mathrm{d} \ln \gamma_\pm m_{2\pm} \qquad \text{(XXIV, 2—2)}$$

Cum $m_{2\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) m_2$, $\ln m_{2\pm} = \ln \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} + \ln m_2$, termenul din dreapta acestei egalități devine:

$$\mathrm{d} \ln \gamma_\pm m_{2\pm} = \mathrm{d} \ln \gamma_\pm + \mathrm{d} \ln m_2 \qquad \text{(XXIV, 2—3)}$$

Deci:

$$\mathrm{d} \ln \gamma_\pm = \mathrm{d}\varphi + \frac{\varphi - 1}{m_2} \mathrm{d}m_2 = \mathrm{d}\varphi + (\varphi - 1) \mathrm{d} \ln m_2 \qquad \text{(XXIV, 2—4)}$$

Integrînd între 0 și m_2, se obține coeficientul mediu de activitate:

$$\ln \gamma_\pm = \varphi - 1 + \int_0^{m_1} (\varphi - 1) \mathrm{d} \ln m_2 \qquad \text{(XXIV, 2—5)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integrala se efectuează obișnuit pe cale grafică. Deoarece măsurătorile de tensiuni de vapori nu coboară obișnuit sub 0,1 m, este necesară extrapolarea curbei de integrare. Purtînd însă $1 - \varphi$ în funcție de $\ln m$, această mărime tinde la infinit cînd m tinde spre zero. Extrapolarea este facilitată observînd că $\mathrm{d} \ln m = 2\dfrac{\mathrm{d}\sqrt{m}}{\sqrt{m}}$. Reprezentînd astfel $\dfrac{2(\varphi-1)}{\sqrt{m}}$ în funcție de $\sqrt{m}$, se obține o valoare pentru $\sqrt{m} = 0$, care poate fi calculată.

Pentru măsurători de tensiuni de vapori la soluții de concentrații mai mari decît 0,1 m, se utilizează pe scară largă metoda *izopiestică* care constă în echilibrarea tensiunii de vapori a soluției de electrolit, cu a unei soluții de referință. În aceste condiții:

$$(a_1)_m = (a_1)_R \qquad \text{(XXIV, 2—6)}$$

unde $(a_1)_m$ este activitatea solventului din soluția de molalitate m, iar $(a_1)_R$ este aceea a soluției de referință, de molalitate m_R. Din definiția (XXIV, 1—18) rezultă:

$$m_2 \nu \varphi = m_R \nu_R \varphi_R \qquad \text{(XXIV, 2—7)}$$

mărimile din dreapta egalității privind soluția de referință. Acest rezultat poate fi scris sub forma:

$$R = \frac{\nu_R m_R}{\nu m_2} = \frac{\varphi}{\varphi_R} \qquad \text{(XXIV, 2—8)}$$

Deoarece coeficientul de activitate γ_R al soluțiilor de referință este cunoscut se mai poate elabora încă o metodă. În acest scop se pleacă de la ecuația (XXIV, 2—1) și se ține seamă de condiția izopiestică (XXIV,2—7); rezultă:

$$\nu_R m_R \,\mathrm{d} \ln m_R \gamma_R = \nu m_2 \,\mathrm{d} \ln m_2 \gamma_\pm \qquad \text{(XXIV, 2—9)}$$

Ținînd seamă de (XXIV, 2—8) și rearanjînd termenii, se obține:

$$\mathrm{d} \ln \gamma_\pm = \mathrm{d} \ln \frac{m_R}{m_2} + \mathrm{d} \ln \gamma_R + (R-1)\,\mathrm{d} \ln m_R \gamma_R \qquad \text{(XXIV, 2—10)}$$

Cum $m_R \to 0$ cînd $m_2 \to 0$ iar φ și $\varphi_R \to 1$, din (XXIV, 2—8) rezultă că integrala expresiei $\mathrm{d} \ln \dfrac{m_R}{m_2}$ între 0 și m_2 este $\ln R$; deci:

$$\ln \gamma_\pm = \ln R + \ln \gamma_R + \int_0^{m_R} (R-1)\,\mathrm{d} \ln a_R \qquad \text{(XXIV, 2—11)}$$

Ultimul termen se obține prin integrarea grafică a expresiei echivalente $\dfrac{2(R-1)}{\sqrt{a_R}}\,\mathrm{d}\sqrt{a_R}$.

BCU IAȘI / CENTRU UNIVERSITAR

În tabloul XXIV—1 sînt dați coeficienții de activitate ai azotatului de amoniu, obținuți prin metoda izopiestică, la 25°C.

Prin metoda izopiestică au fost determinați coeficienții de activitate ai unui mare număr de electroliți mono-monovalenți, mono-bivalenți și bi-monovalenți, pînă la concentrații foarte mari [1].

TABLOUL XXIV—1

Coeficienții de activitate ai NH_4NO_3, la 25°C, prin metoda izopiestică [2]

m_2	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
R	0,978	0,963	0,950	0,939	0,928	0,919	0,909	0,899	0,890	0,882
φ	0,911	0,891	0,876	0,864	0,855	0,848	0,842	0,835	0,829	0,826
a_R	0,778	0,735	0,710	0,693	0,681	0,673	0,667	0,662	0,659	0,627
$\frac{R-1}{\sqrt{a_R}}$	0,79	0,96	1,08	1,16	1,23	1,28	1,33	1,39	1,43	1,46
$\gamma_\pm$ cc. (XXIV, 2—5)	0,740	0,677	0,636	0,605	0,581	0,562	0,545	0,530	0,516	0,506
$\gamma_\pm$ cc. (XXIV, 2—4)	0,742	0,678	0,635	0,604	0,579	0,559	0,541	0,525	0,511	0,499

3. ACTIVITATEA, DIN TENSIUNEA DE VAPORI A ELECTROLITULUI DIN SOLUȚIE

Metoda își găsește utilizare pentru electroliții volatili, cum sînt hidracizii HCl, HBr, HI. În tabloul XXIV—2 sînt date tensiunile lor parțiale de vapori la diferite molalități m ale soluțiilor lor apoase.

În coloana întîi sînt date molalitățile, în coloanele 2, 4, 6 sînt date tensiunile de vapori. Cum $a_\pm = a_2^{1/2}$ iar $\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{m_\pm} = \frac{a_\pm}{m} = \frac{a_2^{1/2}}{m}$, tensiunea de vapori P fiind proporțională cu a_2, rezultă relația :

$$\frac{P^{1/2}}{m} = k\gamma_\pm$$

TABLOUL XXIV—2

Coeficienții de activitate, la 25°C, ai hidracizilor [3]

m	HCl		HBr		HI	
	$P \cdot 10^4$ atm	$k\gamma$	$P \cdot 10^4$ atm	$k\gamma$	$P \cdot 10^4$ atm	$k\gamma$
4	0,2395	0,001222				
5	0,6974	0,001669				
6	1,842	0,002263	0,01987	0,0002351	0,00750	0,0001444
7	4,579	0,003058	0,04868	0,0003152	0,02395	0,0002213
8	11,10	0,004171	0,1171	0,0004280	0,08555	0,0003664
9	25,39	0,005586	0,2974	0,0006058	0,3882	0,0006928
10	55,26	0,007436	0,7763	0,0008815	1,737	0,001317
11			1,987	0,001280		

[1] Pentru colecții de date : E. R. A. Robinson, R. H. Stokes, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 612 (1949) ; „Electrolytic Solutions", London, 1959.

[2] C. B. Menk, „Electrolytic Dissociation", London, New York, 1961, p. 84.

[3] S. J. Bates, H. D. Kirschman, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1991 (1919).

k fiind constanta de proporționalitate. Cantitățile $k\gamma_{\pm}$ sînt date în coloanele 3, 5, 7. Determinînd coeficienții de activitate, la una din molalitățile din tablou, prin alte metode (crioscopică, electrometrică), se poate evalua constanta k, ceea ce permite apoi să se calculeze coeficienții de activitate ai hidracizilor din datele din tablou. Dacă măsurătorile ar putea fi efectuate la diluții mari, la care coeficientul de activitate ar lua valoarea unitate, $k\gamma$ ar deveni egal cu k. Asemenea măsurători de tensiuni parțiale de vapori nu sînt însă posibile.

4. ACTIVITATEA ELECTROLITULUI DIN COBORÎREA TEMPERATURII DE CONGELARE

Pentru determinarea activității medii a electrolitului și a coeficientului său mediu de activitate prin metoda crioscopică, urmează să adaptăm ecuația (XXII, 3—21), valabilă pentru soluțiile de neelectroliți, luînd în considerare disociația electrolitică. Dacă electrolitul se disociază în ν ioni, ecuația (XXII, 3—20) devine:

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}m} = \nu\lambda \qquad \text{(XXIV, 4—1)}$$

iar ecuația (XXII, 3—21) ia forma:

$$\frac{1}{\nu}\mathrm{d}\ln a_2 = \mathrm{d}\ln a_2^{\frac{1}{\nu}} = \mathrm{d}\ln a_{\pm} = \frac{\mathrm{d}\vartheta}{\nu m\lambda} + 0{,}00057\frac{\vartheta}{\nu m}\mathrm{d}\vartheta \qquad \text{(XXIV, 4—2)}$$

De asemenea locul expresiilor (XXII, 3—22) este luat de următoarele:

$$\frac{\vartheta}{\nu\lambda m} = 1 - j,\ j = 1 - \frac{\vartheta}{\nu\lambda m} \qquad \text{(XXIV, 4—3)}$$

de unde:

$$-\mathrm{d}j = \frac{\mathrm{d}\vartheta}{\nu\lambda m} - \frac{\vartheta\mathrm{d}m}{\nu\lambda m^2},\ \frac{\mathrm{d}\vartheta}{\nu\lambda m} = (1-j)\,\mathrm{d}\ln m - \mathrm{d}j \qquad \text{(XXIV, 4—4)}$$

Introducînd aceste rezultate în (XXIV, 4—2), rezultă:

$$\mathrm{d}\ln\frac{a_{\pm}}{m} = -j\,\mathrm{d}\ln m - \mathrm{d}j + 0{,}00057\frac{\vartheta}{\nu m}\mathrm{d}\vartheta \qquad \text{(XXIV, 4—5)}$$

deoarece $m_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})m$, $\ln m_{\pm} = \ln \nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-} + \ln m$, $\mathrm{d}\ln m_{\pm} = \mathrm{d}\ln m$. Integrînd între 0 și m, se obține expresia coeficientului mediu de activitate:

$$\ln\gamma_{\pm} = -\int_0^m j\,\mathrm{d}\ln m - j + 0{,}00057\frac{1}{\nu}\int_0^{\vartheta_m}\frac{\vartheta}{m}\mathrm{d}\vartheta \qquad \text{(XXIV, 4—6)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau, trecînd la logaritmi zecimali:

$$\log \gamma_{\pm} = -\int_0^m j \, \mathrm{d}\log m - 0{,}4343\, j + \frac{0{,}00025}{\nu} \int_0^{\vartheta_m} \frac{\vartheta}{m} \, \mathrm{d}\vartheta \qquad \text{(XXIV, 4—7)}$$

Pentru soluții diluate, Lewis și Linhart [1] au arătat că j poate fi aproximat prin relația:

$$j = \beta m^{\alpha} \qquad \text{(XXIV, 4—8)}$$

în care α și β sînt constante caracteristice pentru fiecare electrolit. Neglijînd și ultimul termen din (XXIV, 4—5), pentru soluții diluate, această relație devine:

$$\mathrm{d}\ln \gamma_{\pm} = -\beta m^{\alpha-1} \, \mathrm{d}m - \beta \, \mathrm{d}(m^{\alpha}) \qquad \text{(XXIV, 4—9)}$$

Integrînd între 0 și m și trecînd la logaritmi zecimali, rezultă:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0{,}4343(\alpha + 1)\, \beta m^{\alpha}}{\alpha} \qquad \text{(XXIV, 4—10)}$$

Constantele α și β se determină formînd logaritmul expresiei (XXIV, 4—5) și reprezentînd într-un sistem de două axe rectangulare $\log j$ în funcție de m: panta dreptei obținute este egală cu α iar ordonata la origine, obținută extrapolînd $\log m$ pînă la $m = 0$, dă valoarea constantei β.

În tabloul XXIV—3 sînt redați coeficienții de activitate ai unor soluții diluate pentru diferite molalități m. Din tablou rezultă că la $m = 0{,}01$, cel mai puțin se îndepărtează de unitate coeficienții de activitate ai electroliților mono-monovalenți, ceva mai mult ai electroliților bi-monovalenți, încă mai mult ai electroliților tri-monovalenți și cel mai mult ai electroliților bi-bivalenți. Pentru electroliții mono-monovalenți, constanta α este aproximativ egală cu 1/2; se aplică astfel relația:

$$j = \beta m^{1/2}$$

TABLOUL XXIV—3

Coeficienții de activitate ai unor soluții diluate pentru diferite molalități

Electrolitul	HCl	KCl, NaCl	$BaCl_2$	K_2SO_4	$MeSO_4$ Me = Mg, Zn, Cu, Cd	$K_3[Fe(CN)_6]$
α	0,513	0,535	0,364	0,374	0,38	0,420
β	0,316	0,329	0,477	0,572	1,44	1,148
0,0001	0,992	0,993	0,939	0,935	0,85	0,922
0,0002	—	0,990	0,923	0,917	0,81	0,897
0,0005	0,981	0,984	0,894	0,885	0,75	0,853
0,001	0,973	0,977	0,865	0,853	0,69	0,808
0,002	0,962	0,967	0,830	0,814	0,61	0,752
0,005	0,940	0,946	0,771	0,749	0,50	0,657
0,01	0,916	0,922	0,716	0,687	0,40	0,571

[1] G. N. Lewis, G. A. Linhart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **41**, 1952 (1919).

BCU IAȘI / CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

În urma acestei simplificări ecuația (XXIV, 4—10) devine:

$$\ln\gamma_{\pm} = -\beta m^{1/2} - 2\beta m^{1/2} = -3\beta m^{1/2} \qquad \text{(XXIV, 4—11)}$$

sau:

$$\gamma_{\pm} = e^{-3\beta m^{1/2}} \qquad \text{(XXIV, 4—12)}$$

Dezvoltînd exponențiala în serie, se obține:

$$\gamma_{\pm} = 1 - 3\beta m^{1/2} + \frac{1}{2}(3\beta m^{1/2})^2 \ldots \qquad \text{(XXIV, 4—13)}$$

Pentru soluții foarte diluate, termenul pătratic poate fi neglijat, cînd rezultă:

$$\gamma_{\pm} = 1 - 3\beta m^{1/2} = 1 - 3j \qquad \text{(XXIV, 4—14)}$$

În soluții diluate $\gamma_{\pm}$ poate fi evaluat ușor, pentru electroliții mono-monovalenți, cunoscînd factorul j.

În tabloul XXIV—4 sînt dați coeficienții de activitate ai KCl la molalități relativ mari, cuprinse între 0,1 și 0,5, calculați [1] cu ajutorul ecuației:

$$\log\gamma_{\pm} = \log\gamma_{0,1} - \frac{j_m - j_{0,1}}{2{,}303} - \frac{2}{2{,}303}\int_{0,1}^{m}\frac{j\,d\sqrt{m}}{\sqrt{m}} - \qquad \text{(XXIV, 4—15)}$$

$$- \frac{10^3}{M}\int_{\vartheta_m}^{\vartheta_{0,1}}(1-j)(B_1 + C_1\vartheta + D_1\vartheta^2)d\vartheta$$

în care constantele au valori mici: $B_1 = -949 \cdot 10^{-6}$, $C_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$, $D_1 = 2 \cdot 10^{-9}$. Celelalte mărimi au semnificări cunoscute sau ușor de identificat.

TABLOUL XXIV—4

Coeficienții de activitate ai soluțiilor concentrate de KCl

m	ϑ	j	Prima integrală	A doua integrală	$\log\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}$ cc. (XXIV, 4 — 14)
0,1	0,4443	0,0744	—	—	1,8876	0,772	0,777
0,2	0,6771	0,0900	0,0260	0,0001	1,8551	0,716	0,730
0,3	1,0058	0,0988	0,0415	0,0002	1,8357	0,685	0,704
0,4	1,3321	0,1048	0,0543	0,0003	1,8204	0,661	0,686
0,5	1,6570	0,1092	0,0646	0,0004	1,8084	0,643	0,672

[1] C. B. Monk, op. cit., p. 78.

BCU/ASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În ultima coloană sînt date valorile coeficienților de activitate evaluate cu ajutorul ecuației simple (XXIV, 4—14). Pentru calcule orientative această ecuație se dovedește foarte utilă și pentru concentrații relativ mari ale electroliților mono-monovalenți.

5. DETERMINAREA COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE PRIN METODA EBULIOSCOPICĂ

Din cauza dificultăților de execuție metoda ebulioscopică este mai puțin frecvent utilizată la determinarea activităților și coeficienților de activitate ai soluțiilor de electroliți. Pentru a ilustra aplicarea metodei vom menționa determinarea coeficienților de activitate ai KBr, în soluții concentrate [1], la temperatura T_e de 424,10 K, sub presiunea de 3 668 Torr. În aceste condiții, căldura de vaporizare $\Delta H_\vartheta = 37\,954{,}2$ Jouli · mol^{-1}, $\Delta C_p = C_p(g) - C_p(l) = -37{,}10$ Jouli · mol^{-1} · K^{-1}, iar constanta ebulioscopică $\lambda_\vartheta = 0{,}7098$ grd · mol^{-1}.

Expresia coeficientului mediu de activitate $\gamma_\pm$:

$$\log \gamma_\pm = \log \gamma_0 - \int_{m_0}^{m} j_\vartheta \, \mathrm{d} \log m - \frac{j_\vartheta - j_\vartheta^0}{2{,}303} - \qquad \text{(XXIV, 5—1)}$$

$$- \frac{55{,}51}{2{,}303 R T_e^2} \left(\frac{2\Delta H_\vartheta}{T_e} - \Delta C_p \right) \int_{\vartheta_{m_0}}^{\vartheta_m} \frac{\vartheta}{m} \, \mathrm{d}\vartheta$$

dedusă ca și expresia crioscopică, nu reclamă alte explicații, toate mărimile avînd semnificările cunoscute. Factorii j_ϑ și j_ϑ^0 sînt dați de relațiile :

$$j_\vartheta = 1 - \frac{\vartheta}{\nu \lambda_\vartheta m}, \quad j_\vartheta^0 = \frac{\vartheta}{\nu \lambda_\vartheta m_0} \qquad \text{(XXIV, 5—2)}$$

în care numărul ionilor ν, în care se disociază electrolitul, este egal cu 2.

În tabloul XXIV—5 sînt date cîteva din rezultatele obținute.

TABLOUL XXIV—5

Coeficienții de activitate ai soluțiilor apoase de KBr.

$T_e = 424{,}10$K, $P = 3\ 668$ *Torr* ; $\dfrac{55{,}51}{R\,T_e^2} \left(\dfrac{2\ \Delta H_\vartheta}{T_e} - \Delta C_P \right) = 3{,}31 \cdot 10^{-3}$

m	ϑ	j	$\int_0^{m_0} j \, \mathrm{d} \ln m$	$\int_{m_0}^{m} j \, \mathrm{d} \ln m$	$\int_0^{\vartheta_{m_0}} \frac{\vartheta}{m} \mathrm{d}\vartheta$	$\int_{\vartheta_{m_0}}^{\vartheta_m} \frac{\vartheta}{m} \mathrm{d}\vartheta$	$\gamma_\pm$
0,050	0,0657	0,0734	0,2259	—	0,0657	—	0,741
0,200	0,2682	0,0553	—	0,1308	—	0,1991	0,661
0,500	0,6515	0,0822	—	0,1968	—	0,5957	0,602
0,800	1,0360	0,0877	—	0,2374	—	0,9854	0,574
1,500	1,9971	0,0622	—	0,2901	—	1,9046	0,557
2,000	2,7130	0,0421	—	0,3057	—	2,5765	0,558
3,000	4,2713	−0,0029	—	0,3155	—	3,8365	0,578
4,000	5,9750	−0,0522	—	0,3086	—	5,2952	0,607

[1] I. G. Murgulescu, Rodica Vîlcu, *Z. phys. Chem.*, **224**, 241 (1964).

Integralele au fost efectuate grafic. După cum reiese din tablou, coeficienții de activitate ai soluțiilor apoase concentrate de KBr scad cu concentrația, trec printr-un minim la o molalitate egală cu 1,5 pentru a crește apoi încet cu molalitatea.

6. EVALUAREA COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE DIN MĂSURĂTORI DE SOLUBILITATE [1]

În teoria clasică a solubilității, elaborată de van't Hoff [2], Nernst [3] și Noyes [4], disocierea unui electrolit greu solubil (cum ar fi AgCl):

$$C_{\nu_+}A_{\nu_-} \rightleftarrows \nu_+ C^+ + \nu_- A^-$$

urmează legea echilibrului chimic și expresia:

$$\frac{m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}}{m_{C_{\nu_+}A_{\nu_-}}}$$

în care m reprezintă molalități de echilibru, păstrează o valoare constantă. Dacă soluția rămîne saturată (electrolitul $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$ subsistă ca fază solidă, ca precipitat), molalitatea $m_{C_{\nu_+}A_{\nu_-}}$ este constantă și expresia precedentă poate fi scrisă astfel:

$$m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} = L_{C_{\nu_+}A_{\nu_-}} \qquad \text{(XXIV, 6—1)}$$

Mărimea constantă $L_{C_{\nu_+}A_{\nu_-}}$ formează *produsul de solubilitate* al substanței $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$. Dacă numim solubilitate s, cantitatea de substanță, exprimată în molalități, m care se află în soluția saturată, putem scrie succesiv:

$$m_+ = \nu_+ m,\ m_- = \nu_- m,\ s = m;\ m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} s^{\nu_+ + \nu_-}. \qquad \text{(XXIV, 6—2)}$$

Deci:

$$(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) s^{\nu} = L_{C_{\nu_+}A_{\nu_-}} \qquad \text{(XXIV, 6—3)}$$

unde $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Pentru un electrolit mono-monovalent cum este AgCl, $\nu_+ = \nu_- = 1$, $\nu = 2$ și relația precedentă ia forma:

$$s^2 = L_{AgCl}$$

Atît relația (XXIV, 6—1) cît și ultima din (XXIV, 6—2) arată că adăugînd soluției un electrolit care are un ion comun cu substanța $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$ (spre exemplu anionul comun A) solubilitatea substanței scade. În cazul clorurii de argint, $L_{AgCl} = 10^{-10}$ mol$^2 \cdot$ l^{-2}:

$$L_{AgCl} = m_+ m_- = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2},\ s = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

---

[1] Vezi și vol. II, 1, p. 960.
[2] J. H. VAN'T HOFF, REICKER, *Z. phys. Chem.*, 3, 482 (1889).
[3] W. NERNST, *Z. phys. Chem.*, 4, 372 (1889).
[4] A. A. NOYES, *Z. phys. Chem.*, 6, 241 (1890).

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

Adăugînd soluției o clorură alcalină cum este KCl, pînă ce molalitatea m_- ajunge la unitate, m_+ și solubilitatea s se reduc la 10^{-10} mol · l^{-1}. După teoria clasică, adaosul de electroliți care nu au ioni comuni cu substanța dizolvată $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$ nu trebuie să aibă influență asupra solubilității acesteia.

Datele din tabloul XXIV—6, care se referă la solubilitatea clorurii de taliu (I), dovedesc însă că și prezența în soluție a electroliților care nu au ioni comuni cu substanța inițial dizolvată, mărește sensibil solubilitatea acesteia. Electroliți cu ioni comuni cu TlCl ca KCl, HCl, Tl(I) NO_3, $Tl_2(I)SO_4$, micșorează solubilitatea clorurii de taliu (I); rămîne însă de văzut dacă o micșorează în proporția cerută de teoria clasică. O creștere sensibilă a solubilității provoacă însă, contrar acestei teorii, electroliți ca KNO_3, K_2SO_4, care nu au ioni comuni cu TlCl.

TABLOUL XXIV—6

Solubilitatea clorurii de taliu (I) (mol·l^{-1}) *în prezența unor electroliți.* $T = 25°C$.

Electrolit adaos (echiv. l^{-1})	KNO_3	KCl	HCl	$TlNO_3$	Tl_2SO_4	K_2SO_4
0	0,01607	0,01607	0,01607	0,01607	0,01607	0,01607
0,020	0,01716	—	—	—	0,01034	0,01779
0,025	—	0,00869	0,00866	0,00880	—	—
0,050	0,01826	0,00590	0,00583	0,00624	0,00677	0,01942
0,100	0,01961	0,00396	0,00383	0,00422	0,00468	0,02137
0,200	—	0,00264	0,00253	—	—	—
0,300	0,02313	—	—	—	—	0,02600
1,000	0,03072	—	—	—	—	0,03416

Procedînd la edificarea unei teorii mai exacte a solubilității, să observăm că la saturație:

$$a_2 = a_s \qquad \text{(XXIV, 6—4)}$$

activitatea substanței dizolvate a_2 este egală cu activitatea fazei sale solide a_s, cu care se află în echilibru. Cum la temperatură și presiune constantă, a_s păstrează o valoare constantă, activitatea a_2 este de asemenea constantă. Ținînd seamă de relația dintre a_2, a_s și coeficientul mediu de activitate $\gamma_\pm$, se poate scrie pentru un electrolit $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$:

$$a_2 = a_\pm^\nu = m_\pm^\nu \gamma_\pm^\nu = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} \gamma_\pm^\nu = \gamma_\pm L_{C_{\nu_+}A_{\nu_-}} = K_L \qquad \text{(XXIV, 6—5)}$$

Constanta K_L astfel definită este numită *constantă de solubilitate*. Produsul de solubilitate $L_{C_{\nu_+}A_{\nu_-}}$ nu mai este o constantă, ca în teoria clasică, ci depinde de *tăria ionică* a soluției ca și $\gamma_\pm$. Din ecuația precedentă rezultă:

$$\gamma_\pm = \sqrt[\nu]{\frac{K_L}{L_{C_{\nu_+}A_{\nu_-}}}} \qquad \text{(XXIV, 6—6)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Determinînd produsul de solubilitate $L_{C_{\nu_+}A_{\nu_-}}$ pentru mai multe tării ionice și extrapolînd la tăria ionică nulă, $\gamma_\pm$ ia valoarea unitate, iar K_L devine egal cu valoarea de extrapolare a produsului de solubilitate. Odată valoarea constantei K_L, determinată, evaluarea coeficientului de activitate $\gamma_\pm$ se reduce pentru soluții de tării ionice date, la măsurarea produsului de solubilitate L.

Experiența arată că extrapolarea devine deosebit de comodă dacă produsul de solubilitate se reprezintă în funcție de rădăcina pătrată $\sqrt{J}$ din tăria ionică. Pentru exemplificare, se redau în tabloul XXIV—7 valorile produselor de solubilitate ale clorurii de taliu, în prezența KNO_3,KCl și K_2SO_4, în funcție de $\sqrt{J}$, utilizînd datele din tabloul XXIV — 6. În figura XXIV—1 sînt reprezentate produsele de solubilitate, în prezența adaosurilor din cei 3 electroliți menționați, pentru cîteva valori ale rădă-

TABLOUL XXIV—7

Produsele de solubilitate și activitățile TlCl în prezența unor electroliți străini la 25°C

Electrolitul adaos echiv. l^{-1}	KNO_3			KCl			K_2SO_4		
	$\sqrt{J}$	$L \cdot 10^4$	$\gamma_\pm$	$\sqrt{J}$	$L \cdot 10^4$	$\gamma_\pm$	$\sqrt{J}$	$L \cdot 10^4$	$\gamma_\pm$
0	0,1268	2,586	0,888	0,1268	2,586	0,888	0,1268	2,586	0,888
0,020	0,1900	2,946	0,834	—	—	—	0,1944	3,165	0,797
0,025	—	—	—	0,1835	2,928	0,829	—	—	—
0,050	0,2571	3,334	0,784	0,0364	3,290	0,781	0,2635	3,772	0,740
0,100	0,3418	3,845	0,730	0,3170	3,971	0,708	0,3480	4,556	0,663
0,200	—	—	—	0,411	5,367	0,615	—	—	—
0,300	0,5622	5,345	0,624				0,571	6,744	0,546
1,000	1,008	9,437	0,462				1,017	11,67	0,415

cinii pătrate din tăria ionică: $J^{1/2}$. Se vede că în toate cazurile se obține aceeași valoare de extrapolare pentru K_L, egală cu $2{,}05 \cdot 10^{-4}$ mol$^2 \cdot l^{-2}$. Ținînd seamă de această valoare și aplicînd relația (XXIV, 6—6), pentru $\nu = 2$, s-au obținut valorile coeficienților medii de activitate $\gamma_\pm$.

O altă cale constă în a utiliza relația (XXIV, 6—5), pe care o putem scrie sub forma:

$$\frac{1}{m_\pm} = \frac{\gamma_\pm}{a_2^{\frac{1}{\nu}}} \qquad \text{(XXIV, 6—7)}$$

Cum a_2 păstrează o valoare constantă pentru soluțiile saturate, punînd $\frac{1}{a_2^{\frac{1}{\nu}}} = k$, relația precedentă devine:

$$\frac{1}{m_\pm} = k\gamma_\pm \qquad \text{(XXIV, 6—8)}$$

Constanta k se determină purtînd $\frac{1}{m_\pm}$ în funcție de $\sqrt{J}$ și extrapolînd la $\sqrt{J}=0$, cînd $\gamma_\pm = 1$ și deci valoarea inversă a molalității $\frac{1}{m_\pm}$ devine egală cu k. Constanta k se utilizează apoi pentru evaluarea coeficienților

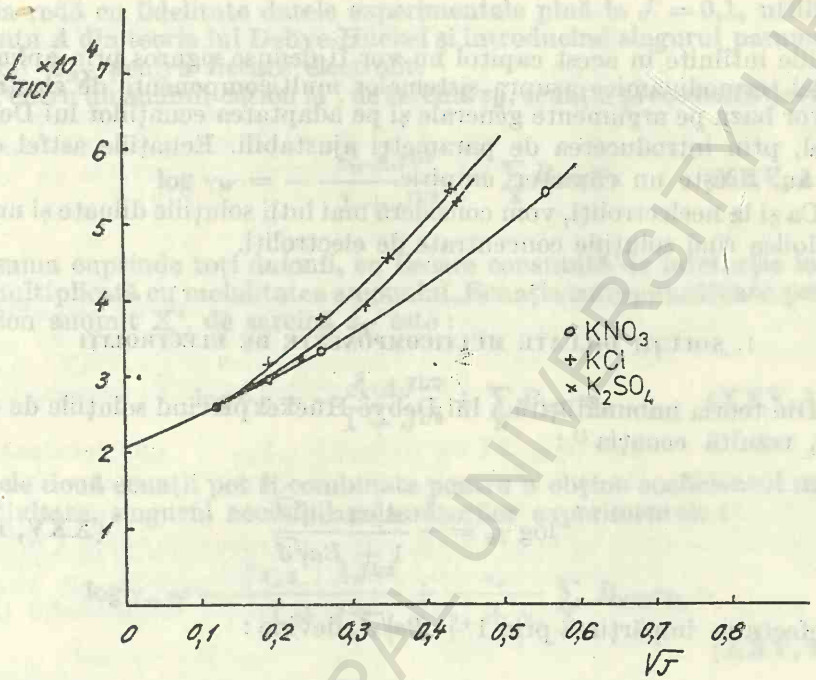


Fig. XXIV—1. — Produsul de solubilitate în funcție de $\sqrt{J}$.

medii de activitate din măsurători de solubilitate s, molalitatea medie $m_\pm$ fiind egală cu $(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})\frac{1}{\nu}s$. Această metodă a fost propusă și utilizată de Lewis și Randall [1].

[1] G. N. Lewis, M. Randall, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 1112 (1921).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXV

SOLUȚII APOASE MULTICOMPONENTE DE ELECTROLIȚI

Ecuațiile întîlnite în acest capitol nu vor fi deduse riguros prin aplicarea metodei termodinamice asupra sistemelor multicomponente de electroliți ci se vor baza pe argumente generale și pe adaptarea ecuațiilor lui Debye-Hückel, prin introducerea de parametri ajustabili. Ecuațiile astfel obținute, au, firește un caracter empiric.

Ca și la neelectroliți, vom considera mai întîi soluțiile diluate și numai în al doilea rînd soluțiile concentrate de electroliți.

1. SOLUȚII DILUATE MULTICOMPONENTE DE ELECTROLIȚI

Din teoria îmbunătățită a lui Debye-Hückel privind soluțiile de electroliți, rezultă ecuația [1]:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{J}}{1 + Ba\sqrt{J}} \qquad \text{(XXV, 1—1)}$$

care, efectuînd împărțirea prin $1 + Ba\sqrt{J}$, devine:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+z_-|A\sqrt{J} - ABaJ \qquad \text{(XXV, 1—2)}$$

a fiind un parametru care urmează să reprezinte efectul dimensiunii ionice. Efectele interacțiilor ionice pot fi combinate cu legea limită (XXIV, 1—15) în următoarea ecuație sugerată de Brönsted [2], care pentru un electrolit simplu M — X, are forma:

$$2{,}303 \log \gamma_{\pm} = -3\alpha z^2 J^{1/2} + 2\beta_{MX} m \qquad \text{(XXV, 1—3)}$$

Ecuația redă cu exactitate datele experimentale pînă la $J = 0{,}1$ dacă se potrivește constanta α la o valoare inferioară constantei A din teoria lui Debye-Hückel. Dacă se ia valoarea teoretică a constantei α, ecuația (XXV, 1—3) corespunde cazului cînd a din (XXV, 1—1) este egal cu zero. Pentru îmbunătățirea ecuației lui Brönsted, fără a introduce serioase complicații,

---

[1] Vol. II, 1, p. 966.

[2] J. N. Brönsted, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 938 (1923).

Guggenheim [1] a propus utilizarea unei valori standard pentru a, în jurul a 9Å, ceea ce, pentru un electrolit MX, conduce la ecuația :

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} + B^{m}_{MX} \qquad \text{(XXV, 1—4)}$$

Ecuația redă cu fidelitate datele experimentale pînă la $J = 0{,}1$, utilizînd constanta A din teoria lui Debye-Hückel și introducînd singurul parametru ajustabil B_{MX} pentru fiecare electrolit.

Pentru un anumit cation M′, de sarcină z_M, ecuația precedentă devine :

$$\log \gamma_{M'} = -\frac{z^2_{M'} A J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} + \sum_{X} B_{M'X} m_X \qquad \text{(XXV, 1—5)}$$

unde suma cuprinde toți anionii, cu fiecare constantă de interacție ionică B_{MX}, multiplicată cu molalitatea anionului. Ecuația corespunzătoare pentru un anion anumit X′, de sarcină $z_{X'}$ este :

$$\log \gamma_{X'} = -\frac{z^2_{X'} A J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} + \sum_{M} B_{MX'} m_M \qquad \text{(XXV, 1—6)}$$

Ultimele două ecuații pot fi combinate pentru a obține coeficientul mediu de activitate, singurul accesibil măsurătorilor experimentale :

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} + \frac{\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} \sum_{X} B_{M'X} m_X + \qquad \text{(XXV, 1—7)}$$

$$+ \frac{\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \sum_{M} B_{M'X} m_M$$

În tabloul XXV—1 sînt date valorile constantelor de interacție B și $\beta = \dfrac{2{,}303\ B}{2}$. Cum acestea depind de temperatură, cîteva valori sînt date atît pentru 0°C, cît și pentru 25°C.

Pentru un amestec MX—NY de electroliți 1—1 valenți, în soluții apoase de molalitate redusă m, ecuația lui Guggenheim devine :

$$\log \gamma_2 = -A \frac{m^{1/2}}{1 + m^{1/2}} + m_2 B_{NY} + \frac{1}{2} m_3 (B_{NX} + B_{MY}) \qquad \text{(XXV, 1—8)}$$

$$\log \gamma_3 = -A \frac{m^{1/2}}{1 + m^{1/2}} + m_3 B_{MX} + \frac{1}{2} m_2 (B_{NX} + B_{MY}) \qquad \text{(XXV, 1—9)}$$

[1] E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **19**, 588 (1935).

TABLOUL XXV—1

Constantele specifice de interacție pentru cîțiva electroliți[1]

Electrolitul	β, la 0°C	β, la 25°C	B, la 25°C
HCl	0,25	0,27	0,23
HBr	—	0,33	0,26
HI	—	0,36	0,31
$HClO_4$	—	0,30	0,26
HNO_3	0,16	—	—
LiCl	0,20	0,22	0,19
NaF	—	0,07	0,06
NaCl	0,11	0,15	0,13
NaI	—	0,21	0,18
$NaClO_3$	0,0	0,10	0,09
$NaClO_4$	0,05	0,13	0,11
$NaBrO_2$	—	0,01	0,01
$NaIO_3$	−0,41	—	—
$NaNO_3$	−0,04	0,04	0,03
RbCl	—	0,06	0,05
CsCl	—	0,0	0,0
$TlNO_3$	—	−0,36	−0,31

unde indicele 2 se referă la NY iar 3, la MX; B_{NY} ... sînt constantele de interacții ionice. De notat că $\log \gamma_2$ pentru o soluție în care $m_2 = 0$, $m_3 = m$ este egal cu γ_3 cînd $m_3 = 0$, $m_2 = m$. Coeficientul de activitate al unei urme de NY într-o soluție de MX este egal cu al unei urme de MX în soluție de NY, pentru aceeași molalitate totală în ambele cazuri.

Pentru un electrolit 1—1 valent, ecuația lui Guggenheim (XXV, 1—4) poate fi scrisă sub forma:

$$\overset{*}{B} = \frac{\log \gamma_{\pm} + \dfrac{Am^{1/2}}{1 + m^{1/2}}}{m} \qquad (XXV, 1—10)$$

S-a folosit notația $\overset{*}{B}$ pentru a distinge noul parametru de limita sa pentru o molalitate egală cu zero. Ecuația (XXV, 1—10) a fost utilizată de Scatchard [2] pentru a marca deviația de la legea limită a lui Debye-Hückel. La aceeași molalitate m:

$$\frac{\log \gamma_1}{\log \gamma_2} = m\Delta\overset{*}{B} \qquad (XXV, 1—11)$$

unde $\Delta\overset{*}{B} = \overset{*}{B}_1 - \overset{*}{B}_2$; cunoscînd un coeficient de activitate γ_2 se poate evalua celălalt coeficient de activitate γ_1 din produsul $m\Delta B$. Al doilea

[1] E. A. Guggenheim, J. C. Turgeon, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 747 (1955).

[2] G. Scatchard, *Chem. Rev.*, **19**, 309 (1936).

electrolit — de referință — este KCl ai cărei coeficienți de activitate sînt bine cunoscuți pentru mai multe molalități. Diferențele $\Delta \overset{*}{B}$ sînt tabelate [1], ceea ce ușurează determinarea coeficienților de activitate ai electroliților 1—1 valenți.

2. SOLUȚII MULTICOMPONENTE CONCENTRATE DE ELECTROLIȚI

Să considerăm sistemul ternar apă — HX — MX la molalitate totală constantă, m din care m_3 este molalitatea variabilă a sării MX și m_2 a acidului. Experiența arată că în multe cazuri, logaritmul coeficientului de activitate γ_2 al acidului HX depinde linear de m_3:

$$\log \gamma_2 = \log \gamma_{2(0)} - \alpha_{23} m_3 \qquad \text{(XXV, 2—1)}$$

$\gamma_{2(0)}$ fiind coeficientul de activitate al soluției de HX pur la molalitatea m iar α_{23}, un coeficient empiric care poate depinde de molalitatea totală m. Ecuația (XXV, 2—1) este cunoscută sub numele de *regula lui Harned* [2]. Ecuația corespunzătoare pentru sarea MX este:

$$\log \gamma_3 = \log \gamma_{3(0)} - \alpha_{32} m_2 \qquad \text{(XXV, 2—2)}$$

Variația coeficienților α_{ij} cu molalitatea este redusă dar sensibilă. În caz de abateri de la ecuațiile precedente se mai adaugă termeni cu coeficienți empirici. Se obțin astfel expresii generale de forma:

$$\log \gamma_2 = \log \gamma_{2(0)} - \alpha_{23} m_3 - \beta_{23} m_3^2 - \delta_{23} m_3^3 - \ldots \qquad \text{(XXV, 2—3)}$$

$$\log \gamma_3 = \log \gamma_{3(0)} - \alpha_{32} m_2 - \beta_{32} m_2^2 - \delta_{32} m_2^3 - \ldots \qquad \text{(XXV, 2—4)}$$

Coeficienții α_{ij}, β_{ij}, δ_{ij}, ... pot fi funcții de molalitate totală dar sînt independente de concentrația fiecărui electrolit prezent.

Scăzînd din ecuațiile (XXV, 1—8) și (XXV, 1—9) funcțiile corespunzătoare pentru soluțiile electroliților puri, rezultă că regula lui Harned se verifică pentru coeficienții:

$$\alpha_{23} = B_{NY} - \frac{1}{2}(B_{NX} + B_{MY}) \qquad \text{(XXV, 2—5)}$$

$$\alpha_{32} = B_{MX} - \frac{1}{2}(B_{MY} + B_{NX}) \qquad \text{(XXV, 2—6)}$$

---

[1] G. N. Lewis, M. Randall, op. cit., p. 645.
[2] H. S. Harned, *J. Phys. Chem.*, 63, 1299 (1959).

iar coeficienţii β_{23} ... sînt egali cu zero. Suma coeficienţilor lui Harned nu este în general nulă:

$$\alpha_{23} + \alpha_{32} = B_{MX} + B_{NY} - B_{MY} - B_{NX} \qquad (XXV, 2-7)$$

Cînd însă cei doi electroliţi au un ion comun, $M = N$ sau $X = Y$, atunci $\alpha_{23} + \alpha_{32} = 0$ şi în consecinţă:

$$\alpha_{23} = -\alpha_{32} = \frac{1}{2}(B_{NY} - B_{MX}) \qquad (XXV, 2-8)$$

Aşa cum rezultă din tabloul XXV—2, pentru sistemul apă, HCl, NaCl ori KCl, concordanţa dintre valorile experimentale şi calculate cu ajutorul ultimei ecuaţii este bună.
La molalităţi cuprinse între 0,1 şi 1,0 ecuaţia (XXV, 2—8) îşi pierde valabilitatea. La concentraţii mai mari decît $m = 1$, mărimile $\overset{*}{B}_{23}$, calculate din $\overset{*}{B}$ şi diferenţele $\alpha_{23} - \alpha_{32}$ au valori apropiate aşa cum reiese din figura

TABLOUL XXV—2

Coeficienţii α_{23} în soluţii apoase de HCl *şi* MCl
la $m = 0{,}1$

MCl	α_{23}	
	exper.	calc. ec(XXV, 2—8)
LiCl	0,02	0,013
NaCl	0,049	0,043
KCl	0,074	0,077
CsCl	0,117	0,143

XXV—1, în care atît $\overset{*}{B}_{23}$, cît şi $\alpha_{23} - \alpha_{32}$ sînt reprezentate în funcţie de m. Pentru soluţii de concentraţii intermediare (m cuprins între 0,1 şi 1), se dovedeşte convenabilă expresia:

$$\log \gamma_2 = \log \gamma_{KCl} + (\Delta \overset{*}{B}_2 - a_{23}\gamma_3)m \qquad (XXV, 2-9)$$

Diferenţele $\Delta \overset{*}{B}_2$ sînt tabelate [1] pentru $\log \gamma_{KCl}$ în funcţie de m.

Pentru amestecuri de săruri cu un ion comun, ecuaţia precedentă devine:

$$\log \gamma_2 = \log \gamma_{KCl} + \left[\Delta \overset{*}{B}_2 - \frac{1}{2}(\Delta \overset{*}{B}_2 - \Delta \overset{*}{B}_3)\gamma_3\right] m \qquad (XXV, 2-10)$$

Exactitatea cu care această ecuaţie redă datele experimentale este ilustrată în tabloul XXV—3. Molalităţile electrolitului MX sînt reduse. Factorul γ_3 este dat de relaţia $m_2 = (1 - \gamma_3)m$.

[1] G. Lewis, M. Randall, op. cit., p. 645.

Ecuația (XXV, 2—10) permite evaluarea coeficienților de activitate din soluțiile unor amestecuri de săruri în funcție de date pentru soluțiile sărurilor pure : $\Delta\overset{*}{B}_2$, $\Delta\overset{*}{B}_3$ și log γ_{KCl}.

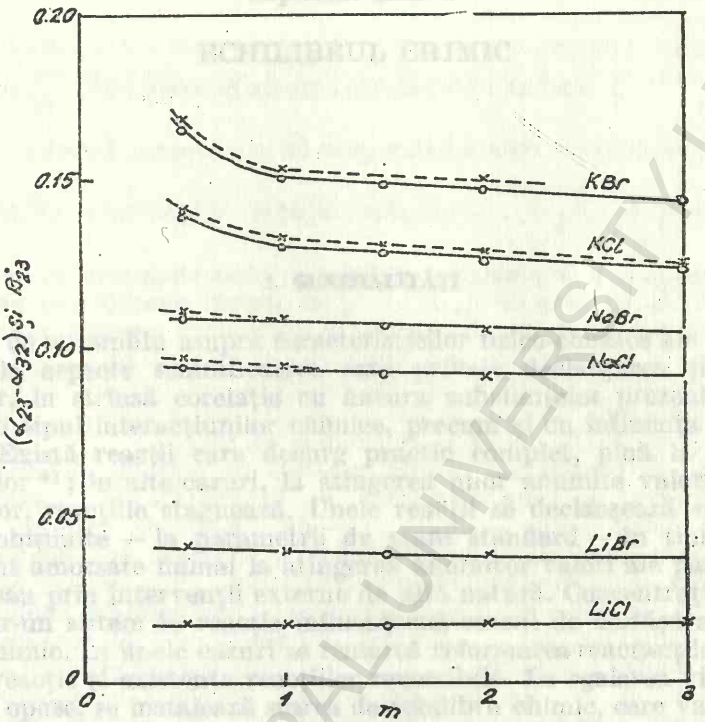


Fig. XXV—1. — Mărimea $\overset{*}{B}_{23}$ și diferența $\alpha_{23} - \alpha_{32}$ în funcție de molalitatea m.

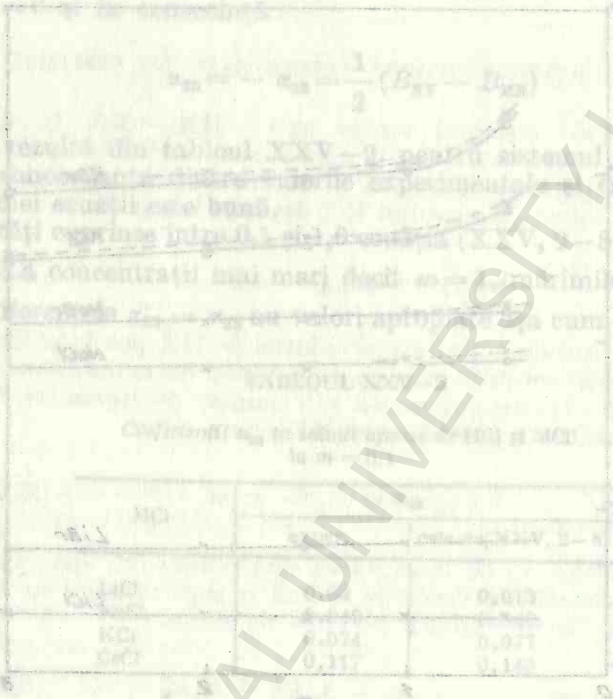
Observație. Atît activitatea electroliților din sisteme binare (solvent — electrolit), cît și aceea din soluții multicomponente pot fi evaluate din tensiunile electromotoare a unor pile galvanice adecvate. Metoda este obișnuit descrisă în cărțile de electrochimie.

TABLOUL XXV — 3

Coeficienții de activitate ai electrolitului MX *în soluții de* NY *la molalitatea* m

NY	MX	$m = 0{,}5$		$m = 1$		$m = 3$	
		calc.	exper.	calc.	exper.	calc.	exper.
CsCl	HCl	0,66	0,67	0,66	0,64	0,79	0,67
KCl	HCl	0,70	0,71	0,70	0,72	0,87	0,86
NaCl	HCl	0,72	0,73	0,73	0,75	0,97	1,07
LiCl	NaCl	0,71	—	0,71	0,72	0,91	0,91
CsCl	KCl	0,63	0,63	0,58	0,58	0,52	0,53

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea a III-a

TERMODINAMICA ECHILIBRULUI CHIMIC

Capitolul XXVI

ECHILIBRUL CHIMIC

1. GENERALITĂȚI

O privire de ansamblu asupra caracteristicilor fizico-chimice ale reacțiilor, conduce la aspecte semnificative care privesc declanșarea și evoluția proceselor, în strînsă corelație cu natura substanțelor prezente într-un sistem, cu tipul interacțiunilor chimice, precum și cu influența factorilor externi. Există reacții care decurg practic complet, pînă la epuizarea reactanților *); în alte cazuri, la atingerea unor anumite valori ale concentrațiilor, reacțiile stagnează. Unele reacții se declanșează spontan în condiții obișnuite — la parametrii de stare standard — în timp ce alte reacții sînt amorsate numai la atingerea anumitor valori ale parametrilor de stare sau prin intervenții externe de altă natură. Concentrațiile corpurilor dintr-un sistem în reacție influențează sensul de desfășurare al procesului chimic. În unele cazuri se remarcă reformarea reactanților din produși de reacție și existența reacțiilor reversibile. La egalarea vitezelor în procesele opuse, se instalează starea de echilibru chimic, care va fi fundamentată din punct de vedere termodinamic în variantele tradiționale [1–5], utilizînd modelul gazului ideal, precum și pe căi izvorîte din cerințele practicii, impuse de condițiile reale în care se dezvoltă majoritatea proceselor chimice.

În sistemele închise nu se înregistrează la echilibru nici o variație în timp a cantităților participanților la reacție [6, 7]. Pentru un component i, de exemplu

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad \text{(XXVI, 1–1)}$$

*) A se vedea criteriul Dodge (XXVI, 7).

1) G. N. Lewis, M. Randall, revizuită de K. S. Pitzer, L. Brewer, „Thermodynamics", Mc Graw-Hill Book Comp., New York, 1961, cap. 15.

2) K. Sciwabe „Physikalische Chemie", Akad. Verlag, Berlin, 1973, cap. 14.

3) K. Jellinek, „Lehrbuch der physikalischen Chemie" Akad. Verlagsges, Leipzig, 1932, vol. 3.

4) P. A. Rock, „Chemical Thermodynamics", Mc Millan Comp, London, 1969, Cap. 13.

5) J. Coull, E. Stuart, „Equilibrium Thermodynamics" Wiley Sons. Inc., New York, 1964, Cap. 11.

6) Rodica Vîlcu, „Termodinamică chimică", Ed. tehnică, București, 1975, Cap. 9.

7) A. J. Bard, „Chemical Equilibrium", Harper Row. Publ., New York, 1966.

sau viteza de reacție redată în funcție de gradul de avansare al reacției, se anulează:

$$\frac{d\lambda}{dt} = 0 \qquad \text{(XXVI, 1—2)*)}$$

2. SCHEMA UNEI REACȚII CHIMICE DE ECHILIBRU

Fie o reacție chimică redată schematic în următoarea formă:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_i' A_i'$$

unde $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_i$ reprezintă coeficienții stoechiometrici ai reactanților $A_1, A_2, \ldots, A_i$, în timp ce $\nu_1', \nu_2', \ldots \nu_i'$ au aceeași semnificație pentru produșii de reacție. În momentul inițial al declanșării reacției, sistemul conține reactanții reprezentați prin numerele de moli $n_1^0, n_2^0, \ldots, n_i^0$. După un timp de evoluție a reacției, Δt, concentrația reactanților se diminuează și apar produșii de reacție. În sistem se află astfel $n_1, n_2, \ldots, n_i$ moli de reactanți și $n_1', n_2', \ldots, n_i'$ moli de produși de reacție.

Luînd în considerare reacția generală prezentată, se precizează că într-un interval de timp elementar, dt, diminuțiile de concentrație ale reactanților sînt $-dn_1, -dn_2, \ldots, -dn_i$. Reacțiile chimice se petrec între numere bine definite de molecule, dictate de ecuația chimică a procesului, conform legilor stoechiometrice: în evoluția reacției, ν_1 molecule din componentul 1 se combină cu ν_2 molecule din componentul 2 ș.a.m.d. și dispar $dn_1, dn_2, \ldots, dn_i$ moli din acești reactanți într-un timp elementar dt, pentru a se forma $\nu_1', \nu_2', \ldots, \nu_i'$ molecule din produșii de reacție, apărînd $dn_1', dn_2', \ldots, dn_i'$ moli din aceștia. Corelația numerelor de moli cu coeficienții stoechiometrici corespunzători din reacție, este redată, pentru fiecare component, de șirul de rapoarte:

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \ldots - \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_1'}{\nu_1'} = \frac{dn_2'}{\nu_2'} = \ldots = \frac{dn_i'}{\nu_i'} = d\lambda \qquad \text{(XXVI, 2—1)}$$

Mărimea λ este o coordonată de reacție, indicînd gradul de desfășurare al procesului, sau după Zemansky[1], „gradul de reacție", în timp ce De Donder a definit-o mai complet ca „gradul de avansare al reacției"[2,3]. Valoarea zero a mărimii λ marchează începutul reacției, în timp ce valoarea sa maximă indică desfășurarea ei completă. Valorile extreme ale lui λ se deduc

*) Ecuația (XXVI, 1—2) reprezintă condiția echilibrului chimic metastabil. Echitabil stabil se caracterizează printr-un grup de condiții termodinamice, prezentate în paragraful 3 al acestui capitol.

[1] M. W. Zemansky, „Heat and Thermodynamics", Mc Graw-Hill Book Comp., N. Y., 1968.

[2] I. Prigogine, „Chemische Thermodynamik", VEB. Dtsch Verlag f. Grundstoffind., Leipzig, 1962.

[3] A. Münster, „Chemische Thermodynamik", Akad. Verlag, Berlin, 1969.

avînd în vedere schema procesului chimic descris, precum şi legea proporţiilor definite: scăderea masei unui reactant este proporţională cu greutatea sa moleculară, M_i şi cu coeficientul său stoechiometric, ν_i, adică:

$$g_i^0 - g_i = \lambda \nu_i M_i \qquad \text{(XXVI, 2—2)}$$

g_i^0 este masa iniţială a reactantului i, la $t = 0$; g_i reprezintă masa aceluiaşi reactant la un moment ales, t. Redată în numere de moli, ecuaţia precedentă ia forma:

$$n_i^0 - n_i = \nu_i \lambda, \qquad \text{(XXVI, 2—3)}$$

iar gradul de avansare al reacţiei este:

$$\lambda = \frac{n_i^0 - n_i}{\nu_i} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \qquad \text{(XXVI, 2—4)}$$

În momentul iniţial al reacţiei, concentraţia componentului i este n_i^0 iar $\lambda = 0$. Dacă componentul se află în cantitate stoechiometric minimă (se consumă primul) sau dacă reactanţii se introduc în proporţii stoechiometrice, la sfîrşitul reacţiei $n_i \to 0$. În aceste condiţii, λ atinge valoarea sa maximă, $\lambda_{max} = -\left(\frac{n_i^0}{\nu_i}\right)_{i=min}$.

Pe lîngă forma atribuită gradului de avansare al reacţiei prin ecuaţia (XXVI, 2—4), este utilă — în unele cazuri — şi exprimarea sa în formă redusă, pentru un mol de amestec gazos iniţial:

$$\lambda_r = \frac{\Delta n_i}{\nu_i n^0} \qquad \text{(XXVI, 2—5)}$$

n^0 reprezintă suma numerelor de moli ai componenţilor din sistemul iniţial. În unele aplicaţii se lucrează cu coordonata de reacţie exprimată în funcţie de concentraţiile componenţilor (pentru procese care decurg la volum constant):

$$\lambda = \lambda_c V = \lambda_r n^0 \qquad \text{(XXVI, 2—6)}$$

Pe lîngă detectarea stadiului unei reacţii în desfăşurare, coordonata de reacţie, λ, îşi va demonstra utilitatea, în diferite aplicaţii referitoare la poziţia echilibrului chimic ş.a.

3. CONDIŢII GENERALE ALE ECHILIBRULUI CHIMIC

Echilibrul chimic reprezintă o stare a sistemului, inalterabilă în proprietăţile sale mecanice, termice şi chimice, pentru o pereche dată de variabile de stare a şi b. Parametrii de stare a şi b asociaţi reacţiei, au o valoare stabilită. Dacă sistemul este situat într-un moment premergător echili-

brului, se constată evoluţia sa spre starea de echilibru. Pe măsura epuizării reactanţilor, concentraţia produşilor de reacţie creşte, atingîndu-se după un timp de desfăşurare a reacţiei un regim de echilibru, caracterizat printr-o anumită compoziţie a sistemului, în condiţii date ale parametrilor de stare. Echilibrul stabilit are particularităţile unui echilibru dinamic şi mobil: reacţiile antagoniste au loc simultan cu viteze egale, fără să se exteriorizeze în timp modificările macroscopice de compoziţie. De asemenea, o schimbare infinit mică în condiţiile externe (parametrii a şi b) determină o deplasare a stării de echilibru. În consecinţă, reacţiile chimice urmează întocmai ca procesele ter modinamice de echilibru, condiţiile generale ale echilibrului termodinamic.

În vederea tratării echilibrului chimic stabil, în sistemele închise, se vor relua, sintetic, condiţiile termodinamice generale ale echilibrului proceselor, aplicate echilibrului de reacţie[1].

Utilizînd notaţia generalizată, Y, pentru potenţialele termodinamice molare, echilibrul chimic poate fi caracterizat, pentru un număr de R reacţii simultane, prin condiţia:

$$\sum_{j=1}^{R} \left(\frac{\partial Y}{\partial \lambda_j}\right)_{a,b} = 0 \qquad \text{(XXVI, 3—1)}$$

Pentru o singură reacţie, condiţia de echilibru ia forma:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial \lambda}\right)_{a,b} = 0.$$

λ reprezintă gradul de avansare al reacţiei, iar a şi b perechea parametrilor de stare asociaţi potenţialului termodinamic folosit.

Condiţia de echilibru se poate particulariza în raport cu cele mai uzuale tipuri de potenţiale termodinamice sau în raport cu potenţialul chimic, precum şi cu afinitatea chimică[2]:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = 0 \qquad \text{(XXVI, 3—2)}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = 0 \qquad \text{(XXVI, 3—3)}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{S,P} = 0 \qquad \text{(XXVI, 3—4)}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{S,V} = 0 \qquad \text{(XXVI, 3—5)}$$

---

[1] D. H. Everett, „Thermodyna mique Chimique", Dunod, Paris, 1965.
[2] I. Prigogine, op. cit.

Formulări analoage se pot da şi pentru potenţialele termodinamice Planck şi Massieu :

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = 0 \qquad \text{(XXVI, 3—6)}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = 0 \qquad \text{(XXVI, 3—7)}$$

În sistemele închise se anihilează orice variaţie a potenţialelor termodinamice la echilibrul de reacţie, în condiţiile menţinerii constante a parametrilor de stare specificaţi, în timp ce pentru sistemele în evoluţie se înregistrează, pentru primul grup de potenţiale menţionate, o descreştere iar pentru ultimele două potenţiale, Planck şi Massieu, o creştere :

$$(\Delta^r G)_{T,P} < 0 \qquad \text{(XXVI, 3—8)}$$

$$(\Delta^r F)_{T,V} < 0 \qquad \text{(XXVI, 3—9)}$$

$$(\Delta^r H)_{S,P} < 0 \qquad \text{(XXVI, 3—10)}$$

$$(\Delta^r E)_{S,V} < 0 \qquad \text{(XXVI, 3—11)}$$

Aceste inegalităţi constituie criterii generale de selecţie ale fenomenelor posibile dintr-o totalitate de procese propuse, indicînd sensul unic de desfăşurare al proceselor naturale.

Criteriile enumerate îşi au geneza în formulările date în raport cu entropia[1], avînd în vedere şi definiţiile atribuite energiilor libere Gibbs (G) şi Helmholtz (F) şi corelate cu acestea, potenţialelor Planck şi Massieu. Astfel :

$$(\mathrm{d}S)_{E,V} \geqslant 0 \text{ şi} \qquad \text{(XXVI, 3—12)}$$

$$(\mathrm{d}S)_{H,P} \geqslant 0 \qquad \text{(XXVI, 3—13)}$$

4. CRITERII DE ECHILIBRU ŞI EVOLUŢIE ÎN RAPORT CU POTENŢIALUL CHIMIC ŞI CU AFINITATEA CHIMICĂ

Condiţia de echilibru chimic se exprimă frecvent în funcţie de potenţialul chimic[1,2] :

$$(\Delta^r \mu)_{a,b} = 0 \qquad \text{(XXVI, 4—1)}$$

sau în corelaţie cu reacţia generală schematizată (paragraf 2) :

$$\left(\sum_i \nu'_i \mu'_i - \sum_i \nu_i (\mu_i)_{a,b} = 0 \right. \qquad \text{(XXVI, 4—2)}$$

[1] I. Prigogine, op. cit.
[2] K. G. Denbigh, „The Principles of Chemical Equilibrium", Cambridge Univ. Press, 1971.

Adesea se folosește formularea sintetică, $(\sum_i \nu_i \mu_i)_{ab} = 0$. Natura parametrilor de stare a și b este condiționată de proveniența potențialului chimic care se poate defini în funcție de oricare din potențialele termodinamice, ca o mărime molară parțială :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \qquad \text{(XXVI, 4—3)}$$

De cele mai multe ori se folosește potențialul chimic derivat din potențialul termodinamic Gibbs, avînd în vedere ușurința de reglare a parametrilor de stare T și P, asociați acestei funcții termodinamice. Nu se exclud însă nici alte combinări de condiții care implică utilizarea potențialului chimic adecvat particularităților sistemului ales. Criteriul de evoluție, față de potențialul chimic, este : $(\Delta^r \mu)_{a,b} < 0$.

În acord cu semnificația atribuită afinității chimice :

$$-A = \Delta^r G_{T,P} = \Delta^r F_{T,V} = \Delta^r H_{S,P} = \Delta^r E_{S,V} \qquad \text{(XXVI, 4—4)}^{*)}$$

condițiile de echilibru și de evoluție stabilite cu ajutorul potențialelor termodinamice de minim, iau forma sintetică

$$A_{a,b} \geqslant 0 \qquad \text{(XXVI, 4—5)}$$

Afinitatea chimică este o mărime fundamentală în tratarea reacțiilor chimice și este echivalentă, din punct de vedere termodinamic, cu variația stoechiometrică — cu semn schimbat — a unui potențial termodinamic, (ec. (XXVI, 4—4)).

Caracterizarea noțiunii de afinitate chimică a fost realizată științific, prin lucrările lui Helmholtz, van't Hoff și Gibbs. Originile unor asemenea studii se confundă cu naivele preocupări ale alchimiștilor secolului XIII, de a explica tendința de combinare a corpurilor prin simpatie. Însăși noțiunea de „afinitate", introdusă de Albertus Magnus, este de inspirație antropomorfă. Cercetări ale secolelor XVIII și XIX, realizate de savanți reputați ca Newton, Boyle, Glauber, Geoffroy, Wenzel, Berthollet precum și de Berthelot și Thomsen au apropiat noțiunea de afinitate de o rezolvare științifică [1, 2, 3]. O încercare de a defini cantitativ afinitatea s-a concretizat în *principiul travaliului maxim* stabilit de Thomsen și Berthelot : *orice transformare chimică, realizată fără intervenția unei energii externe, tinde să formeze sistemul la a cărui constituire se degajă cea mai*

*) La un moment dat al reacției se poate vorbi de valoarea instantanee a afinității chimice. Dacă nu se face altă mențiune, atunci se lucrează cu valoarea instantanee a afinității. Afinitatea medie $\tilde{A}$, în cursul transformării unui sistem de la o stare A la o stare B se definește astfel :

$$\tilde{A}_{AB} = \frac{1}{\lambda_B - \lambda_A} \int_{\lambda_A}^{\lambda_B} A \, \mathrm{d}\lambda$$

De obicei afinitatea se exprimă pentru un echivalent de reacție, astfel că $\lambda_B - \lambda_A = 1$.

[1] J. Thomsen, „Thermochemistry", Longmans, Green, London, 1908.

[2] M. Berthelot, „Thermochimie donnés et lois numeriques", Gauthier-Villars, Paris, 1897.

[3] L. Oniciu, I. Zsako, „Chimie-fizică", vol. 2, cap. 4, Edit. tehnică, București, 1968.

mare cantitate de căldură. Dacă s-ar admite valabilitatea acestui principiu, toate reacţiile spontane ar trebui să fie exoterme, iar afinitatea chimică s-ar identifica cu efectele termice ale reacţiei:

$$A_v = -\Delta^r E_v \quad \text{sau} \qquad \text{(XXVI, 4—6)}$$

$$A_p = -\Delta^r H_p \qquad \text{(XXVI, 4—7)}$$

Rezultă, contrar realităţii, că reacţiile endoterme, inverse celor exoterme nu s-ar putea produce spontan. Existenţa reacţiilor reversibile confirmă însă posibilitatea declanşării spontane atît a proceselor exoterme cît şi a celor endoterme. Rezultă astfel că principiul travaliului maxim are o valabilitate limitată. $\Delta^r E_{V,T}$ şi $\Delta^r H_{T,P}$ nu se identifică cu afinitatea. Aceste funcţii devin măsura reală a afinităţii chimice numai ca potenţiale termodinamice, în situaţia substituirii parametrului termic intensiv, T, cu parametrul termic extensiv, S.

Pentru calculul afinităţii unei reacţii, oricît de complicate, este suficient să se cunoască afinităţile standard de formare ale compuşilor din elemente, tabelate pentru majoritatea corpurilor anorganice şi pentru foarte mulţi compuşi organici. Extrase ale unor asemenea valori sînt conţinute în tabloul XXVI—1.

TABLOUL XXVI—1

Afinităţi de formare standard ale unor corpuri

Substanţa	A° kcal · mol^{-1}	Substanţa	A° kcal · mol^{-1}
H(g)	—48,575	Elemente în stare standard	0
O(g)	—54,994	metan (g)	12,140
Cl(g)	—25,192	etan (g)	7,860
Br(g)	—19,690	propan (g)	5,614
H_2O(g)	54,635	n-butan (g)	3,754
H_2O(l)	56,690	n-pentan (g)	1,960
H_2O_2(aq, m=1)	31,470	etilena (g)	—16,282
HF(g)	64,700	propilena (g)	—14,990
HCl(g)	22,769	benzen (l)	—29,756
HBr(g)	12,720	toluen (l)	—27,282
HI(g)	—0,310	metanol(l)	39,750
N(g)	—81,476	etanol (l)	41,770
NH_3(g)	3,976	propanol (l)	40,900
NO(g)	—20,719	butanol (l)	40,400
NO_2(g)	—12,390	acid formic (l)	82,700
N_2O_4(g)	—23,491	acid acetic (l)	93,800
N_2O(g)	—24,760	formaldehidă (g)	26,200
NH_3(l)	19,100	acetaldehidă (g)	31,960

Afinitatea de formare standard este asociată reacţiei de formare a unui compus din elementele sale în starea lor fizică normală, în condiţiile parametrilor de stare standard [1]:

$$-A_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0 \qquad \text{(XXVI, 4—8)}$$

[1] De Donder, „L'Affinité", Paris, 1936.

sau

$$-A^0 = \Delta G^0 \qquad \text{(XXVI, 4—9)}$$

Convenţional, afinitatea standard de formare a elementelor în starea lor fizică stabilă este egală cu zero. Dacă, de exemplu, un element rezultă sub formă atomică într-un proces — cînd starea sa stabilă nu este molecula monoatomică — afinitatea sa este diferită de zero. Afinităţile de formare ale compuşilor anorganici sînt în general pozitive, cu mici excepţii. Corpurile instabile ca: ozonul, oxizii azotului, atomii liberi etc., sau elemente în stări fizice instabile în condiţii standard, au afinităţi negative. Multe din afinităţile corpurilor organice sînt negative, îndeosebi cele cu capacitate de reacţie mai mare, conţinînd legături duble sau triple.

Atît criteriul afinităţii chimice — de echilibru şi de evoluţie a proceselor — cît şi criteriile formulate în raport cu potenţialele termodinamice, se vor regăsi, pentru anumite condiţii, în conexiune cu constantele de echilibru.

În tabloul XXVI—2 sînt analizate semnele variaţiei stoechiometrice ale energiei libere standard, consecinţă a semnelor atribuite mărimilor ΔS^0 şi ΔH^0, precum şi semnificaţia diferitelor cazuri pentru sensul de evoluţie al reacţiilor reversibile. Observaţiile asociate fiecărui caz în parte, s-au rezumat la cîteva constatări esenţiale, înscrise în coloana de observaţii şi exemplificate prin cîteva reacţii.

5. PRODUCERE DE ENTROPIE, VITEZĂ DE REACŢIE ŞI AFINITATE CHIMICĂ

Se consideră un sistem reactant închis, în evoluţie, ale cărui proprietăţi sînt exprimate în funcţie de variabilele T, P şi λ. Viteza de reacţie într-un astfel de sistem este dată de relaţia[1]:

$$\frac{d\lambda}{dt} = v(T, P, \lambda) \qquad \text{(XXVI, 5—1)}$$

Entropia unui astfel de sistem variază fie datorită transportului de entropie de la sistem spre mediu sau din mediu spre sistem ($d_e S$), fie prin crearea de entropie în sistem ($d_i S$). Suma celor două contribuţii defineşte variaţia totală de entropie:

$$dS = d_e S + d_i S \qquad \text{(XXVI, 5—2)}$$

unde

$$d_e S = \frac{đQ}{T} \qquad \text{(XXVI, 5—3)}$$

$$d_i S = \frac{đQ'}{T} \qquad \text{(XXVI, 5—4)}$$

[1] I. Prigogine, op. cit.

TABLOUL XXVI–2

Sensul de evoluție al reacțiilor reversibile, după semnul mărimilor ΔH^0 ΔS^0 și ΔG^0

Semnul mărimilor termodinamice standard			Observații	Reacții-exemple	ΔS^0 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	ΔH^0 $KJ \cdot mol^{-1}$	ΔG^0
$\Delta S^0 \approx 0$	$\Delta H^0 \approx \Delta G^0$		a) Este verificat principiul travaliului maxim b) Semnul căldurii de reacție determină și semnul pentru ΔG^0 c) Reacțiile exoterme decurg spontan de la stînga la dreapta d) Influența temperaturii este neglijabilă ($T\Delta S^0 \approx 0$) e) Cazul este urmat de reacții cu ΔS^0 foarte mici în faze condensate și reacții în gaze cu $\Delta\nu = 0$	$\frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} \rightleftharpoons F_2(g) \rightleftharpoons HF(g)$	7	−271,1	−273,2
				$Pb(s) + S(rombic) \rightleftharpoons PbS(s)$	−5,6	−94,3	−92,7
$\Delta S^0 > 0$	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta G^0 > 0$	Reacția — inversă este posibilă la temperaturi joase $T\Delta S^0 < \Delta H^0$	$C_2H_4(g) \rightleftharpoons C_2H_2(g) + H_2(g)$	112,0	174,5	141,0
		$\Delta G^0 < 0$	Reacția — directă este posibilă la temperaturi înalte, $T\Delta S^0 > \Delta H^0$ ($\Delta\nu > 0$)				
	$\Delta H^0 < 0$	$\Delta G^0 < 0$	Reacții posibile termodinamic într-un interval larg de temperaturi	$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$	20,90	−188,1	−194,1
	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta G^0 > 0$	Reacții imposibile termodinamic				
$\Delta S^0 < 0$	$\Delta H^0 < 0$	$\Delta G^0 < 0$	Reacția — directă este posibilă la temperaturi joase, $T\Delta S^0 \approx 0$	$C_2H_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g)$	−112,0	−174,5	−141,0
		$\Delta G^0 > 0$	Reacția — inversă este posibilă la temperaturi înalte : $T\Delta S^0$ crește și determină schimbarea semnului lui ΔG^0 ($\Delta\nu < 0$)				

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

$đQ$ reprezintă cantitatea de căldură — foarte mică — schimbată de sistem cu mediul, iar $đQ'$ reprezintă căldură necompensată, energia termică creată în interiorul sistemului, în cursul unui proces, desfăşurat ireversibil.

Variaţia entropiei externe poate fi pozitivă, nulă sau negativă, depinzînd de tipul de interacţie al sistemului cu mediul. Astfel, pentru un sistem adiabatic, izolat, care nu schimbă nici căldură şi nici materie cu mediul, $d_eS = 0$, iar $d_iS \geqslant 0$. Pentru un sistem închis, care poate schimba numai căldură cu mediul, $d_eS = \frac{đQ}{T}$; în acord cu teorema Carnot — Clausius $đQ$ este căldura dată sistemului din mediu, la temperatura T. În acest caz $dS \geqslant \frac{đQ}{T}$ pentru un sistem închis. Pentru sisteme deschise care pot schimba atît căldură cît şi materie cu mediul, d_eS conţine şi un termen legat de transferul de materie. Semnul entropiei externe este identic cu semnul cantităţii de căldură schimbată cu mediul exterior, în acord cu convenţia generală de semn adoptată pentru pierderea sau cîştigul de energie. Entropia creată în sistem este totdeauna pozitivă. În procesele ireversibile se creează entropie, $(d_iS > 0)$. Pentru un sistem izolat:

$$dS = d_iS \text{ iar} \qquad \text{(XXVI, 5—5)}$$

$$d_iS \geqslant 0 \qquad \text{(XXVI, 5—6)}$$

Într-un proces cvasistatic $d_iS = 0$, iar variaţia entropiei sistemului este riguros egală cu entropia externă. Energia termică, creată în sistem în cursul procesului, variază în timp. Forma acestei variaţii rezultă din ecuaţia:

$$TdS = đQ + đQ' \qquad \text{(XXVI, 5—7)}$$

derivată în raport cu timpul

$$\frac{đQ'}{dt} = T\frac{dS}{dt} - \frac{đQ}{dt} \qquad \text{(XXVI, 5—8)}$$

Prelucrînd termenul al doilea din membrul doi în funcţie de rezultatele ecuaţiei:

$$đQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad \text{(XXVI, 5—9)}$$

se obţine:

$$\frac{đQ'}{dt} = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} - C_{P,\lambda}\right]\frac{dT}{dt} + T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - h_{T,\lambda}\right]\frac{dP}{dt} + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P}\right]\frac{d\lambda}{dt} \qquad \text{(XXVI, 5—10)}$$

Coeficienţii creşterilor de temperatură şi presiune cu timpul sînt egali cu zero, avînd în vedere identitatea termenilor conţinuţi în diferenţe. Inde-

pendent de expresiile variaţiilor entropiei cu temperatura, care demonstrează direct şi riguros anularea primelor două paranteze, acest rezultat este susţinut şi de consideraţii logice: schimbarea temperaturii şi presiunii în unitatea de timp este arbitrară, putînd lua valori pozitive sau negative. În consecinţă, variaţia căldurii necompensate în timp ar putea lua valori negative, ceea ce contrazice însă conţinutul acestei mărimi şi însăşi formularea atribuită principiului II. Apare, astfel, necesară anularea coeficienţilor acestor creşteri în timp. Ecuaţia precedentă ia forma:

$$đQ' = -(\Delta^r H_{T,P} - T\Delta^r S_{T,P})\, d\lambda \qquad \text{(XXVI, 5—11)}$$

Termenul din paranteză defineşte afinitatea chimică, într-una din formulările sale:

$$-A_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} - T\Delta^r S_{T,P} \qquad \text{(XXVI, 5—12)}$$

Astfel, căldura necompensată este exprimată prin ecuaţia:

$$đQ' = A\, d\lambda \geqslant 0 \qquad \text{(XXVI, 5—13)}$$

Exprimarea termenului $\frac{đQ}{dt}$ din ecuaţia (XXVI, 5—8) în raport cu ecuaţia (XXVI, 5—14) şi prelucrarea analoagă a expresiei, conduce la afinitatea chimică în forma dată de ecuaţia (XXVI, 5—15):

$$đQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \qquad \text{(XXVI, 5—14)}$$

$$đQ' = \Delta^r E_{T,V} - T\Delta^r S_{T,V} = -A_{T,V} \qquad \text{(XXVI, 5—15)}$$

Într-un interval de timp dt, gradul de avansare al reacţiei variază cu $d\lambda$. Producerea entropiei în sistem, în cursul reacţiei, este în directă conexiune cu efectul căldurii necompensate şi determinată de gradul de avansare al reacţiei pentru un proces chimic dat. Inegalitatea corespunde reacţiei spontane, în timp ce egalitatea corespunde echilibrului. Aceste ecuaţii fundamentale, stabilite de De Donder, introduc o mărime de bază în studiul reacţiilor chimice, afinitatea chimică. Din ecuaţia prin care s-a definit, rezultă că afinitatea chimică este dependentă de temperatură, de presiune şi de parametrul de compoziţie. Definiţia termodinamică a acestei importante mărimi se va completa cu noi sensuri şi totodată se vor releva noi perechi de variabile de stare care pot fi asociate afinităţii, astfel că, în general, se stabileşte dependenţa:

$$A = A(a, b, \lambda) \qquad \text{(XXVI, 5—16)}$$

unde a şi b pot fi parametrii intensivi sau extensivi ca T, P; T, V; S, P; S, V ş.a. Ecuaţia (XXVI, 5—13) se aplică şi sistemelor deschise. În acest caz transportul de entropie, $d_e S$ include termenul $đQ/T$ alături de alţi termeni legaţi de transportul de materie. Producţia de entropie în

urma reacţiei rămîne neschimbată. Inegalitatea (XXVI, 5—13) este satisfăcută dacă A şi $d\lambda$ au acelaşi semn. Căldura necompensată şi implicit afinitatea chimică trebuie să fie pozitive, pentru ca procesul să decurgă spontan, de la stînga la dreapta. Dacă afinitatea este negativă şi $d\lambda$ trebuie să fie negativ, pentru ca reacţia să poată evolua spontan de la dreapta la stînga. Figura XXVI—1 redă grafic aceste cazuri.

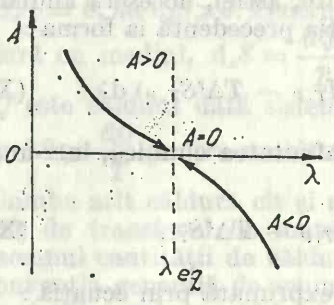


Fig. XXVI—1. — Variaţia afinităţii cu gradul de avansare al unei reacţii de echilibru.

Afinitatea chimică nu depinde de natura transformărilor considerate ci numai de starea sistemului la un moment dat. Din ecuaţiile (XXVI, 5—1) şi (XXVI, 5—13) rezultă :

$$\frac{\delta Q'}{dt} = Av \geqslant 0 \qquad \text{(XXVI, 5—17)}$$

Discutarea inegalităţii aduce un supliment de informaţii asupra afinităţii chimice. Afinitatea medie reprezintă valoarea căldurii necompensate la variaţia gradului de avansare al reacţiei cu o unitate (cînd reacţionează un echivalent) şi măsoară gradul de spontaneitate al procesului. Semnul afinităţii chimice şi al vitezei de reacţie determină sensul de evoluţie al procesului. Valorile şi semnul atribuit acestor mărimi condiţionează echilibrul unui proces sau sensul său de desfăşurare în acord cu variantele prezentate în tabloul XXVI — 3.

TABLOUL XXVI—3

Sensul de evoluţie al reacţiilor în funcţie de semnul afinităţii chimice şi al vitezei de reacţie

Semnul mărimilor		Sensul de evoluţie al reacţiei
Afinitate chimică	Viteză de reacţie	
$A>0$	$v>0$	$\rightarrow$
$A<0$	$v<0$	$\leftarrow$
$A=0$	$v=0$	$\rightleftharpoons$
$A=0$	$v\neq 0$	imposibilitate fizică
$A\neq 0$	$v=0$	pseudoechilibru

Cazul 4, înscris în tablou, indică satisfacerea condiţiei matematice pentru echilibrul chimic, dar nu corespunde unei stări reale, fiind o inadvertenţă fizică. În procesele reale afinitatea are acelaşi semn cu viteza, iar cînd $A = 0$, $v = 0$ pentru echilibrul real. Ultimul caz reflectă un echilibru fals : cu toate că există afinitate între reactanţi, viteza nulă

indică inexistența reacției. Situația aceasta nu este definitivă, fiind vorba de o stare în care nu s-au atins parametrii specifici declanșării procesului. De exemplu, un amestec de hidrogen și oxigen nu reacționează la temperatura ordinară, cu toate că între corpuri forțele de afinitate existente sînt mari. Un inițiator de reacție este în măsură să declanșeze un proces vehement, sub forma unui lanț nestaționar de reacție, ajungîndu-se la explozie.

O condiție generală de echilibru chimic se poate reda în raport cu afinitatea chimică, în forma:

$$A(T, P, \lambda) = 0 \qquad \text{(XXVI, 5—18)}$$

Pentru fiecare pereche de valori ale parametrilor de stare, există o valoare de echilibru a gradului de avansare al reacției, λ_{eq}.

$$\lambda_{eq} = \lambda_{eq}(T, P) \qquad \text{(XXVI, 5—19)}$$

sau mai general:

$$\lambda_{eq} = \lambda_{eq}(a, b) = \text{const.} \qquad \text{(XXVI, 5—19')}$$

Această relație relevă într-o formă explicită existența unei constante de echilibru (semnalată, din punct de vedere istoric, prin legea acțiunii maselor). Formele uzuale concrete ale acestei constante vor fi tratate pe categorii de sisteme, arătîndu-se totodată modalitatea în care funcționează drept criterii de precizare al sensului de evoluție în sistemele cu reacții chimice.

Dacă se reprezintă într-un grafic tridimensional (fig. XXVI—2) dependența parametrilor T, P și λ, totalitatea stărilor de echilibru, selecționate cu condițiile stabilite, din totalitatea stărilor posibile ale unui sistem în reacție, se așternpe o suprafață numită suprafață de echilibru ($A = 0$). Această suprafață împarte spațiul în două regiuni:

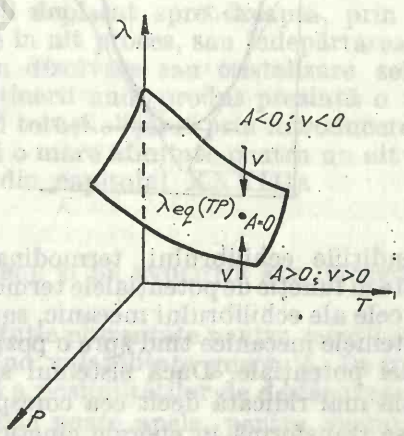


Fig. XXVI—2. — Suprafața de echilibru în coordonate T, P, λ.

a) zona superioară, cu $A < 0$ și $v < 0$, de unde sistemul trece pe suprafața de echilibru în sensul negativ al axei și

b) zona inferioară, cu $A > 0$ și $v > 0$, de unde sistemul trece pe suprafața de echilibru, în sensul pozitiv al axei, cu viteză mai mare decît

zero. În zona superioară sensul reacţiei este de la dreapta la stînga, iar în zona situată sub plan, reacţia evoluează în sens direct, de la stînga spre dreapta.

6. EVIDENŢIEREA GRAFICĂ A ECHILIBRULUI CHIMIC ŞI A EVOLUŢIEI PROCESELOR

Reprezentarea grafică a potenţialelor termodinamice în funcţie de gradul de avansare al reacţiei, conduce, în cazul funcţiilor de minim, la curbe cu minim, ca aceea din figura XXVI—3 [1]. Corespondenţa dintre elementele geometrice ale figurii şi particularităţile fizico-chimice ale unui sistem în diversele sale etape de evoluţie, se interpretează analog în toate cazurile, cu specificarea, pentru fiecare potenţial în parte, a parametrilor asociaţi sistemului. Figurînd energia liberă Gibbs în funcţie de gradul de avansare al reacţiei, se pot extrage următoarele constatări : în stînga minimului panta $(\partial G/\partial\lambda)_{T,P}$ este negativă, astfel că afinitatea este pozitivă şi reacţia directă evoluează spontan $(d\lambda > 0)$. La dreapta minimului $A < 0$, iar reacţia inversă este spontană. La minim, $\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = -A_{T,P} = 0$. Procesul evoluează spontan spre starea de echilibru, caracterizată de energia minimă şi afinitatea zero. Se constată, astfel, că pentru un sistem evoluînd la T şi P constante, indicatorul stării de echilibru este potenţialul termodinamic Gibbs. Observaţii analoage, în corelaţie cu reprezentările grafice corespunzătoare, sînt valabile şi pentru celelalte potenţiale termodinamice de minim, iar adaptările corespunzătoare, pot fi preluate şi pentru potenţialele de maxim.

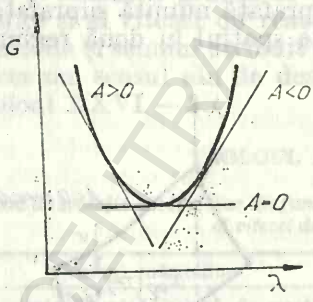


Fig. XXVI—3. — Energia liberă Gibbs a unui sistem la temperatură şi presiune constante, în funcţie de gradul de avansare al unei reacţii.

Condiţiile echilibrului termodinamic şi ale evoluţiei proceselor, exprimate în funcţie de potenţialele termodinamice, pot fi discutate prin analogie cu cele ale echilibrului mecanic, supus principiului general, după care toate sistemele mecanice tind spre o poziţie care corespunde valorii minime a energiei potenţiale. Dacă sistemul se găseşte într-o stare cu energie potenţială mai ridicată decît cea corespunzătoare echilibrului, excesul de energie se transformă în energie cinetică şi parţial se pierde sub formă de căldură. Consideraţiile care privesc poziţiile relative ale corpurilor macroscopice se pot extinde transformărilor de orice tip, caracterizate prin

[1] D. H. Everett, op. cit.

variaţia parametrilor de stare şi de compoziţie. Echilibrul se instalează în sistem cînd fiecare din transformările posibile a atins o stare staţionară, corespunzătoare valorii minime a potenţialului termodinamic.

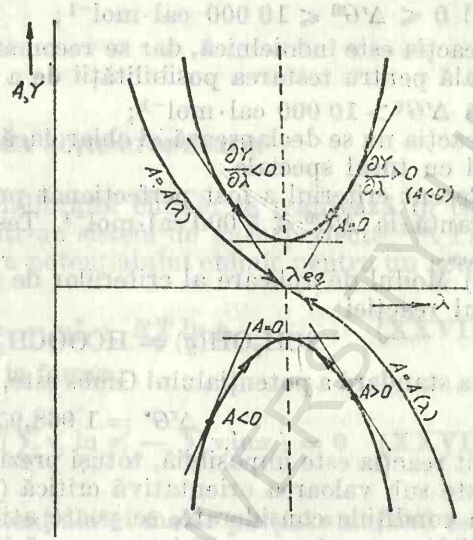


Fig. XXVI—4. — Variaţia afinităţii chimice (A) şi a potenţialelor termodinamice (Y) de maxim şi de minim, cu gradul de avansare al reacţiei, λ.

Tendinţa de evoluţie a sistemelor în reacţie spre o stare de echilibru este redată în figura XXVI—1. Această figură cuplată cu reprezentări de tipul celor din figura XXVI—3 pentru funcţii de minim sau cu imagini analoage pentru funcţii de maxim, înfăţişează sugestiv căile posibile de atingere ale stării de echilibru, cărora li se asociază variaţiile corespunzătoare ale potenţialelor termodinamice (fig. XXVI—4). Sensul de desfăşurare al proceselor spre starea de echilibru este indicat de săgeţi.

Un echilibru este considerabil deplasat spre dreapta, prin consumarea unuia din produşii de reacţie în alt proces, sau îndepărtarea sa din mediul de reacţie, de exemplu prin dizolvare sau cristalizare selectivă. Astfel, dacă o reacţie destinată obţinerii unui produs prezintă o valoare ΔG^0 mare şi pozitivă, acesta poate fi totuşi obţinut prin introducerea unui reactant suplimentar care manifestă o mare afinitate pentru un alt produs de reacţie (vezi ultimul exemplu din capitolul XXXIII).

7. CRITERII ORIENTATIVE DE ECHILIBRU ŞI DE EVOLUŢIE ALE PROCESELOR

Criteriile de echilibru şi de evoluţie prezentate pentru reacţii chimice, sînt riguroase şi larg utilizate, avînd valabilitate generală. În unele situaţii, însă, se cere o testare rapidă a posibilităţilor de desfăşurare a unei reacţii chimice. În astfel de cazuri se poate apela, pentru operativitate, la un criteriu sugerat de Dodge[1,2]. Criteriul Dodge foloseşte valori stan-

[1] B. F. Dodge, *Trans. A. I. CH. E.*, 34, 541 (1938).
[2] J. Coull, E. B. Stuart, „Equilibrium Thermodynamics", J. Wiley, N. Y., 1964.

dard de referinţă ale variaţiei potenţialului Gibbs, $\Delta G^0_{298\,K,\,1\,atm}$. În testări se propun ca valori orientative preliminare, următoarele:

a) $\Delta^r G^0 < 0$; reacţia are şanse de desfăşurare;

b) $0 \leqslant \Delta^r G^0 \leqslant 10\,000$ cal·mol^{-1};

reacţia este îndoielnică, dar se recomandă totuşi o investigare experimentală pentru testarea posibilităţii de a se desfăşura;

c) $\Delta^r G^0 > 10\,000$ cal·mol^{-1};

reacţia nu se declanşează şi chiar dacă ar putea fi realizată, necesită condiţii cu totul speciale.

Recent criteriul a fost perfecţionat prin îngustarea deomeniului de nesiguranţă la $\Delta^r G^0 \leqslant 5\,000$ cal·mol^{-1}. Testările se realizează cu valori $\Delta^r G^\bullet_{T,\,1\,atm}$.

a) Modul de aplicare al criteriilor de echilibru se poate exemplifica în cazul reacţiei

$$2CH_3OH(g) \rightleftharpoons HCOOCH_3(g) + 2H_2$$

Variaţia standard a potenţialului Gibbs este, la 504 K şi 1 atm,

$$\Delta^r G^\bullet = 1\,968{,}959 \text{ cal}$$

Aparent reacţia este imposibilă, totuşi prezintă interes avînd în vedere că $\Delta^r G^\bullet$ este sub valoarea orientativă critică ($= 5\,000$ cal·mol^{-1}). Într-adevăr, în condiţiile considerate, se poate atinge un randament maxim de circa 23 %.

b) Pentru aceeaşi reacţie, se apreciază sensul de evoluţie dacă amestecul iniţial este compus din 82 % CH_3OH, 10 % H_2 şi restul ester, la 504 K şi 1,2 atm. După cum s-a arătat la punctul (a), valoarea standard $\Delta^r G^\bullet_{504,\,K,\,1\,atm}$ nu mai poate da nici o indicaţie, astfel că trebuie apreciată valoarea efectivă a variaţiei potenţialului Gibbs, $\Delta^r G_{504\,K;\,1\,atm}$:

$$\Delta^r G_{504\,K;\,1{,}2\,atm} = \Delta^r G^\bullet_{504\,T;\,1\,atm} + RT \ln P^{\Delta\nu} + RT \ln \prod_i x_i^{\nu_i} \qquad \text{(XXVI, 7—1)}$$

În urma substituţiilor rezultă $\Delta^r G_{504\,K;\,1{,}2\,atm} = -4\,592{,}207$ cal. Rezultatul este concludent şi atestă posibilitatea formării formiatului de metil.

Utilizînd tot criteriul Dodge, se urmăreşte posibilitatea sintezei acetilenei, în condiţii normale[1]. Avînd în vedere că $\Delta^r G^\bullet_{298\,K,\,1\,atm} = 50\,000$ cal·mol^{-1} pentru acetilenă, rezultă imposibilitatea reacţiei.

O analiză mai atentă, tot cu caracter preliminar, constă în reformularea problemei pentru determinarea temperaturii la care reacţia propusă, să devină posibilă. Luînd o valoare cu totul aproximativă [1]

$\Delta^r G^\bullet_{T,\,1\,atm} = 53\,350 - 12{,}7\,T$ şi aplicînd criteriul Dodge,

$\Delta^r G^\bullet_{T,\,1\,atm} \leqslant 10\,000 = 53\,350 - 12{,}7\,T$,

rezultă $T \geqslant 3\,413{,}38$ K

Reacţia este cunoscută ca avînd randamente foarte mici în domeniul temperaturilor înalte. Un calcul mai exact, duce la temperatura minimă de 2 400 K.

[1] C. D. Neniţescu, „Chimie organică", vol. I, Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966 p., 150.

ECHILIBRUL CHIMIC ÎN GAZE PERFECTE

1. LEGEA ACȚIUNII MASELOR

Cea mai simplă tratare a echilibrului chimic se realizează în condițiile reactanților care evoluează într-un sistem de gaze perfecte[1,2,3]. Preluînd, în acest caz, forma cunoscută a potențialului chimic pentru un component din sistem,

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \qquad \text{(XXVII, 1—1)}$$

condiția de echilibru $(\Delta\mu)_{T,P}$, ia forma :

$$\sum_i \nu'_i \mu_i^{*\prime} - \sum_i \nu_i \mu_i^* + RT\left(\sum_i \nu'_i \ln x'_i - \sum_i \nu_i \ln x_i\right) = 0 \qquad \text{(XXVII, 1—2)}$$

Variația stoechiometrică a potențialului molar parțial standard este identică cu variația stoechiometrică a energiei libere molare :

$$\Delta^r\mu^* = \Delta^r G^0 \qquad \text{(XXVII, 1—3)}$$

Astfel ecuația (XXVII, 1—2) se restrînge la forma :

$$\Delta^r G^0(T, P) + RT \ln \frac{\prod_i x_i'^{\nu'_i}}{\prod_i x_i^{\nu_i}} = 0 \qquad \text{(XXVII, 1—4)}$$

Regrupînd termenii și trecînd de la logaritm la număr, se obține legea acțiunii maselor a lui Guldberg și Waage :

$$\frac{\prod_i x_i'^{\nu'_i}}{\prod_i x_i^{\nu_i}} = \exp\left[-\frac{\Delta^r G^0(T, P)}{RT}\right] = K_x(T, P) \qquad \text{(XXVII, 1—5)}$$

Raportul dintre produsul concentrațiilor corpurilor rezultate din reacție, ridicate la puterile coeficienților stoechiometrici corespunzători și produsul concentrațiilor, proprii reactanților la puterea coeficienților lor stoechiometrici, definește constanta de echilibru a reacției.

---

[1] RODICA VÎLCU, op. cit.

[2] J. S. ROWLINSON, „The Perfect Gas", (The In d. Encycl. of Phys. Chem), Pergamon Press, Oxford, 1963, cap. 4.

[3] H. ULICH, „Chemische Thermodynamik", Einführung ind. Lehre d. Chem. Affinitäten u. Gleichgewichten", Steinkopf, Dresden, 1930.

Constanta de echilibru s-a denumit şi constanta de afinitate, valoarea sa reflectînd o afinitate mai mică sau mai mare între reactanţi. Denumirea se justifică deplin prin ecuaţiile care pun în evidenţă legătura directă dintre afinitatea chimică standard (sau $\Delta^r G^0$) şi constanta de echilibru.

Din ecuaţia (XXVII, 1—5) rezultă corelaţia constantei de echilibru cu entalpia liberă standard a reacţiei:

$$\Delta^r G^0 = -RT \ln K_x \qquad \text{(XXVII, 1—6)}$$

Constanta de echilibru se exprimă astfel în funcţie de mărimi termodinamice, iar prin intermediul său se poate obţine concentraţia produşilor de reacţie în funcţie de valoarea concentraţiei reactanţilor şi invers.

O comparaţie între valorile constantelor de echilibru, calculate din date termodinamice şi din concentraţiile de echilibru ale participanţilor la reacţie, poate fi urmărită în tabloul XXVII—1 pentru reacţia chimică:

$$1/2\ H_2 + 1/2\ I_2 \rightleftharpoons HI$$

studiată la 444°C şi 1 atmosferă. Pentru reacţia considerată, constanta de echilibru s-a calculat din concentraţiile corpurilor la echilibru:

$$(K_x)_{exp} = \frac{x_{HI}}{x_{H_2}^{1/2} \cdot x_{I_2}^{1/2}} = \frac{n_{HI}}{n_{H_2}^{1/2} \cdot n_{I_2}^{1/2}}$$

TABLOUL XXVII—1

Constante de echilibru asociate reacţiei $\frac{1}{2}\ H_2 + \frac{1}{2}\ I_2 \rightleftharpoons HI$

	V, cm³ (0°C, 1 atm)			K_x evaluat din:	
	H_2	I_2	HI	Vol. ech.	date termice
	5,27	0,13	5,66	6,839	
	3,18	0,54	7,52	7,266	
	1,40	2,60	13,34	6,992	
$\Delta^r G_f^0$	0	0	−2,89		
K_x (valoare medie)				7,032	7,34

sau

$$(K_x)_{exp} = \frac{V_{HI}}{V_{H_2}^{1/2} \cdot V_{I_2}^{1/2}}$$

$(K_x)_{termod}$ s-a evaluat din energia liberă de formare a HI. Între cele două serii de valori se înregistrează o diferenţă de circa 4 %.

2. IZOTERMA DE REACȚIE, CRITERIU DE ECHILIBRU ȘI EVOLUȚIE A REACȚIILOR

Dacă se consideră o reacție înainte de atingerea echilibrului la un moment t, ales arbitrar, concentrațiile componenților diferă de concentrațiile de echilibru, notîndu-se distinctiv, cu indicele t. Potențialul chimic al unui component i din sistem, la momentul t, este astfel:

$$(\mu_i)_t = (\mu_i^*)_t + RT \ln (x_i)_t \qquad \text{(XXVII, 2—1)}$$

În afara echilibrului, variația stoechiometrică a energiei libere se exprimă printr-o formă echivalentă cu ecuația:

$$\Delta^r G^{id} = \Delta^r G^* + RT(\sum_i \nu_i' \ln x_i' - \sum_i \nu_i \ln x_i), \qquad \text{(XXVII, 2—2)}$$

$$\text{astfel } \Delta^r G = \Delta^r G^* + RT \ln [\prod_i (x_i')^{\nu_i'} / \prod_i (x_i)^{\nu_i}] \qquad \text{(XXVII, 2—3)}$$

Raportul concentrațiilor conținute în ultimul termen este numai formal identic cu expresia unei constante de echilibru, fiind în realitate un raport de concentrații arbitrare, notat prescurtat cu K_x'; ($K_x' \neq K_x$). Ultima relație valabilă atît pentru echilibre chimice cît și fizice, se numește izoterma de reacție van't Hoff. În virtutea considerațiilor precedente această ecuație se transcrie în forma:

$$\Delta^r G = -RT \ln K_x + RT \ln K_x' \qquad \text{(XXVII, 2—4)}$$

sau

$$\Delta^r G = RT \ln \frac{K_x'}{K_x} \qquad \text{(XXVII, 2—5)}$$

Trecînd de la starea premergătoare echilibrului la starea de echilibru, concentrațiile specifice momentului t se transpun în concentrații de echilibru, cînd $(\Delta^r G)_{T,P} = 0$ și $K_x' = K_x$; se regăsește astfel ecuația $\Delta^r G^0 = -RT \ln K_x$.

Izoterma de reacție constituie o nouă modalitate de a decide posibilitatea și sensul de desfășurare al unei reacții: pentru $K_x' < K_x$, $\Delta^r G < 0$ și procesul este posibil termodinamic. În condiții contrare, $K_x' > K_x$ și $\Delta^r G > 0$, reacția nu poate decurge.

Prin îndeplinirea condiției $K_x' > K_x$, ar însemna ca produșii de reacție, în starea premergătoare echilibrului, să fie în exces față de concentrațiile de echilibru, iar continuarea reacției în același sens ar îndepărta-o de starea de echilibru și mai mult, ceea ce nu este real; în acest caz reacția ar evolua în sens opus.

Pentru exemplificare, se va stabili, pe această cale, sensul de evoluție al unui proces real, în anumite condiții. Astfel, la 504 K și la presiunea de 1,2 atmosfere, constanta de echilibru a reacției:

$$2CH_3OH(g) \rightleftharpoons HCOOCH_3(g) + 2H_2$$

este $K_x = 0{,}1166$.

Dacă la parametrii de stare aleși, ne fixăm atenția asupra sistemului în reacție, la un moment t, la care compoziția sa este reprezentată de 82 %

CH_3OH, 10 % H_2 și 8 % $HCOOCH_3$, valoarea K_x va fi funcție de valorile fracțiilor molare, x_i, ale corpurilor.

$$K'_x = \frac{0{,}08 \cdot 0{,}1^2}{0{,}82^2} = 0{,}001189$$

Rezultă astfel $K'_x \ll K_x$, ceea ce atestă evoluția reacției în sens direct, de la stînga la dreapta.

O altă variantă de apreciere a poziției unei reacții față de starea de echilibru, constă în evaluarea constantelor de echilibru din afinități chimice standard, urmată de stabilirea compoziției de echilibru a sistemului [1),2)].

3. CONSTANTĂ DE ECHILIBRU ȘI AFINITATE CHIMICĂ

Cunoașterea afinităților standard asociate reacțiilor permite stabilirea poziției echilibrului în condiții date ale temperaturii și presiunii, iar semnul său indică sensul unei reacții în evoluție. Dacă afinitatea este negativă, ecuația De Donder se respectă cu condiția ca $v < 0$, ceea ce se interpretează ca viteză pozitivă pentru procesul de la dreapta spre stînga, precizîndu-se astfel sensul reacției spontane.

O valoare mare și pozitivă a afinității standard înseamnă o constantă mare de echilibru și implicit desfășurarea în proporție însemnată a reacției (deplasarea echilibrului de la stînga la dreapta). Dimpotrivă, pentru valori mici ale afinității, constanta de echilibru are valori mici, așa cum prevede și relația de proporționalitate dintre afinitate și logaritmul constantei de echilibru. Pentru reacții date se poate stabili exact poziția echilibrului din fracțiile molare ale constituenților sistemului de echilibru și reciproc, dacă se cunoaște afinitatea standard, se poate preciza poziția echilibrului cunoscînd expresia:

$$A^{id} = A^0 - RT \ln K_x \qquad \text{(XXVII, 3—1)}$$

La echilibru $(A^{id})_{T,P} = 0$, astfel că afinitatea standard este:

$$A^0 = RT \ln K_x \qquad \text{(XXVII, 3—2)}$$

sau

$$K_x = e^{A^0/RT} \qquad \text{(XXVII, 3—3)}$$

Iată cîteva exemple prin care se pune în evidență poziția echilibrului de reacție în funcție de valoarea afinității standard [3)]:

a) $\frac{1}{2} Cl_2(g) \rightleftharpoons Cl(g) \qquad A^0 = -25\,192$ cal

$$K_x = e^{-25\,192/1{,}987 \cdot 298{,}1} \approx e^{-40};$$

$$K_x = \frac{x_{Cl}}{x_{Cl_2}^{1/2}} \simeq e^{-40} \approx 0$$

---

1) L. Oniciu, I. Zsako, op. cit.
2) Rodica Vîlcu, op. cit.
3) I. Prigogine, op. cit.

În condiții standard nu se poate vorbi de disocierea moleculei de clor, extrem de redusă. Constanta echilibrului propus se aproximează cu zero. Reacția are loc de la dreapta la stînga, atomii recombinîndu-se pentru formarea moleculei de clor. Astfel, o afinitate foarte mică (negativă, cu valoare absolută mare) înseamnă o constantă de echilibru neglijabilă și evoluția reacției inverse.

b) Cazul formării HCl, prin ecuația :

$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightleftharpoons HCl(g)$$

pune în evidență o constantă mare de echilibru. Afinitatea standard $A^0_{HCl} = -22\,769$ cal · mol^{-1}, are o valoare mare și pozitivă, astfel că și constanta de echilibru are o valoare mare :

$$K_x = e^{22\,769/1,987\cdot 298} \simeq e^{40}$$

Rezultă astfel că reacția de formare a HCl din elemente, în condiții standard, este practic completă.

c) Un caz intermediar privind gradul de desfășurare al unui proces îl constituie formarea acidului iodhidric, reacție studiată de Bodenstein :

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2(s) \rightleftharpoons HI(g)$$

Pentru reacția dată, afinitatea standard este :

$$A^0_{HI} = -310 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Fracția molară, a I_2 solid, se ia egală cu unitatea (iodul constituind o fază separată), iar constanta de echilibru a reacției este :

$$K_x = \frac{x_{HI}}{x_{H_2}} = e^{-\frac{310}{298\cdot R}} = e^{-0,523}; \quad K_x = 0,593$$

Un calcul elementar permite stabilirea fracțiilor molare la echilibru $x_{HI} = 0,442$, iar $x_{H_2} = 0,588$ și totodată poziția echilibrului de reacție.

Calculul afinității chimice standard dă indicații importante asupra posibilităților de realizare a unor procese.

De exemplu, apa oxigenată s-ar putea descompune după reacțiile :

1) $$H_2O_2(aq) \rightleftharpoons H_2 + O_2$$

2) $$H_2O_2(aq) \rightleftharpoons H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Pentru a conchide asupra variantei probabile, se calculează afinitățile standard ale celor două procese. Rezultă :

$$A^0_1 = -31,47 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A^0_2 = 25,22 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Urmează astfel că numai a doua reacție este posibilă. Trebuie remarcat însă că, chiar dacă un corp este stabil datorită unei valori mari și pozitive a afinității standard de formare, nu se exclude totuși posibilitatea descompunerii sale cu formarea unui compus și mai stabil.

Cu toate că criteriile termodinamice ale evoluției proceselor și ale echilibrului chimic sînt necesare și de multe ori decisive, există cazuri în care apar insuficiente. Reacțiile chimiei organice oferă exemple în care din aceiași reactanți pot apărea produși de reacție diferiți, în funcție de condiții specifice. Din valorile afinităților asociate acestor procese se obțin indicații asupra reacției celei mai probabile termodinamic, dar pentru a determina obținerea preferențială a unuia din produși, se aplică condițiile care influențează cinetica procesului (cataliza specifică, modificarea parametrilor fizico-chimici etc.).

4. FORMULAREA EXPLICITĂ A CONSTANTEI DE ECHILIBRU ÎN FUNCȚIE DE PARAMETRII DE STARE

Forma explicită a constantei de echilibru în raport cu parametrii de stare se obține prin prelucrarea condiției de echilibru $(\Delta^r\mu)_{T,P} = 0$, atribuind potențialelor chimice ale componenților sistemului, formularea $\mu_i = H_i - TS_i$:

$$\mu_i = H_i - TS_i + RT \ln x_i \qquad \text{(XXVII, 4—1)}$$

$$(\Delta^r\mu)_{T,P} = \left(\sum_i \nu'_i H'_i - \sum_i \nu_i H_i\right) - T\left(\sum_i \nu'_i S'_i - \sum_i \nu_i S_i\right) + RT \ln \frac{\prod_i x_i^{\nu'_i}}{\prod_i x_i^{\nu_i}} = 0 \qquad \text{(XXVII, 4—2)}$$

sau

$$\Delta^r H - T\Delta^r S + RT \ln K_x = 0 \qquad \text{(XXVII, 4—3)}$$

$$\ln K_x = -\frac{\Delta^r H^0}{RT} + \frac{\Delta^r S^0}{R} \qquad \text{(XXVII, 4—4)}$$

în care:

$$\frac{\Delta^r S^0}{R} = \ln a + \frac{\Delta^r C_P}{R} \ln T - \Delta\nu \ln P \qquad \text{(XXVII, 4—5)}$$

În constanta $(\ln a)$ s-au inclus toți termenii invariabili. Substituind ultima ecuație în ecuația precedentă, se obține:

$$\ln K_x = \ln a - \frac{\Delta^r H^0}{RT} + \frac{\Delta^r C_P}{R} \ln T - \Delta\nu \ln P \qquad \text{(XXVII, 4—6)}$$

sau

$$K_x = a\, e^{-\Delta^r H^0/RT} T^{\Delta^r C_P/R} P^{-\Delta\nu} \qquad \text{(XXVII, 4—7)}$$

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ

Expresia constantei de echilibru, caracteristică unei reacţii desfăşurate în gaze ideale, relevă dependenţa funcţională, $K_x = K_x(T, P)$, prin care se poate urmări influenţa parametrilor de stare asupra constantei de afinitate [1].

În amestecuri de gaze perfecte se preferă redarea compoziţiei prin presiunile parţiale ale corpurilor. Devine astfel mai convenabilă o altă standardizare a potenţialului chimic:

$$\mu_i = \overset{*}{\mu}_i(T) + RT \ln P_i \qquad \text{(XXVII,4—8)}$$

unde

$$\overset{*}{\mu}_i(T) = \lim_{P_i \to i} \mu_i \qquad \text{(XXVII, 4—9)}$$

Parcurgînd un raţionament analog cu demonstraţia precedentă, rezultă că se poate defini o nouă formă a constantei de echilibru:

$$K_P = \frac{\prod_i P_i'^{\nu_i'}}{\prod_i P_i^{\nu_i}} = e^{-\Delta^r \overset{*}{\mu}/RT} \qquad \text{(XXVII, 4—10)}$$

Se remarcă totodată, că spre deosebire de constanta K_x, constanta K_P depinde numai de temperatură, nu şi de presiune.

5. RELAŢII ÎNTRE DIFERITE FORMULĂRI ALE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU ÎN SISTEME IDEALE

Constantele de echilibru se pot formula după modul de exprimare al concentraţiilor corpurilor care participă la reacţiile reversibile. Fracţia molară este un mod de exprimare al concentraţiei, independent de starea de agregare a reactanţilor şi produşilor de reacţie. Din acest motiv tratările generale ale echilibrului chimic folosesc forma K_x a constantei de echilibru. Pentru reacţiile desfăşurate în fază de gaz, modalitatea cea mai potrivită de exprimare a concentraţiei este presiunea parţială a componenţilor, definindu-se prin intermediul lor constanta de echilibru K_P. În cazul reacţiilor în soluţii, variabila de concentraţie este concentraţia volumetrică, iar constanta de echilibru este K_C [2].

Legătura constantelor de echilibru, în exprimările menţionate, se stabileşte direct, ţinînd seama de conversia dintre concentraţii. Astfel, presiunea parţială P_i, a unui gaz i, dintr-un amestec este redată în funcţie de fracţia sa molară, x_i, şi presiunea totală, P a amestecului.

Substituind fracţia molară, cu echivalentul său, P_i/P se obţine:

$$K_x = \frac{x_1'^{\nu_1'} \cdot x_2'^{\nu_2'} \ldots x_i'^{\nu_i'}}{x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2} \ldots x_i^{\nu_i}} = \frac{P_1'^{\nu_1'} \cdot P_2'^{\nu_2'} \ldots P_i'^{\nu_i'}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \ldots P_i^{\nu_i}} P^{-\Delta\nu}$$

[1] Rodica Vîlcu, op. cit.
[2] S. Glasstone, „Physical Chemistry", Mc Millan, Comp., London, 1943.

sau

$$K_x = K_P P^{-\Delta\nu} \qquad \text{(XXVII, 5—1)}$$

Concentrația volumetrică, $c_i = \frac{n_i}{V}$, se poate formula în funcție de presiunea parțială:

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT \qquad \text{(XXVII, 5—2)}$$

Dacă se înlocuiesc presiunile parțiale în ecuația constantei de echilibru K_P, cu concentrațiile volumetrice din ecuația precedentă se obține:

$$K_P = \frac{P_1'^{\nu_1'} \cdot P_2'^{\nu_2'} \dots P_i'^{\nu_i'}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \dots P_i^{\nu_i}} = \frac{c_1'^{\nu_1'} \cdot c_2'^{\nu_2'} \dots c_i'^{\nu_i'}}{c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \dots c_i^{\nu_i}} (RT)^{\Delta\nu}$$

sau

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta\nu} \qquad \text{(XXVII, 5—3)}$$

Din ecuațiile precedente rezultă:

$$x_i = c_i \frac{RT}{P} \qquad \text{(XXVII, 5—4)}$$

Pentru un sistem în echilibru, în virtutea ultimei ecuații, se obține:

$$K_x = \frac{c_1'^{\nu_1'} \cdot c_2'^{\nu_2'} \dots c_i'^{\nu_i'}}{c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \dots c_i^{\nu_i}} \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta\nu}$$

sau prescurtat:

$$K_x = K_c \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta\nu} \qquad \text{(XXVII, 5—5)}$$

Recapitularea rezultatelor conduce la:

$$K_x = K_P P^{-\Delta\nu} = K_c \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta\nu} \qquad \text{(XXVII, 5—6)}$$

Pentru o reacție care se petrece fără modificarea numărului de moli ($\Delta\nu = 0$), valoarea constantei de echilibru este aceeași indiferent de modul de exprimare al concentrației.

Atît trecerea de la o formă de exprimare a constantei de echilibru la alta, cît și valoarea unui anumit tip de constantă asociată unei reacții de echilibru care implică aceleași corpuri, reflectă stoechiometria proceselor. De exemplu, pentru aceeași reacție în care diferă însă coeficienții stoechiometrici ai corpurilor ca în cazurile:

1) $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2 \dots (K_P)_1$

şi

$$2) \qquad CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2\, O_2 \ldots (K_P)_2,$$

rezultă evident $(K_P)_2 = \sqrt{(K_P)_1}$, la aceleaşi valori ale parametrilor de stare.

Mai general, dacă $(K_x)_1$ este constanta de echilibru a reacţiei:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i \rightleftharpoons \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_i' A_i',$$

iar $(K_x)_2$ reprezintă constanta de echilibru pentru o reacţie desfăşurată în aceleaşi condiţii, dar în care s-au amplificat coeficienţii stoechiometrici cu un factor ω, adică:

$$\omega\nu_1 A_1 + \omega\nu_2 A_2 + \ldots + \omega\nu_i A_i \rightleftharpoons \omega\nu_1' A_1' + \omega\nu_2' A_2' + \ldots + \omega\nu_i' A_i'$$

rezultă:

$$(K_x)_1 = \sqrt[\omega]{(K_x)_2}$$

6. DEPLASAREA ECHILIBRULUI CU PARAMETRII DE STARE

Precizarea sensului de deplasare al echilibrului chimic cu factorii externi este o consecinţă particulară a *principiului Le Châtelier*, enunţat astfel: *dacă asupra unui sistem în echilibru se exercită o forţă externă, echilibrul se deplasează în sensul diminuării acţiunii externe.* Confirmarea principiului pentru cazul particular al echilibrului chimic, deplasat la variaţia parametrilor de stare, se obţine o dată cu formularea ecuaţiilor de variaţie ale constantei de echilibru cu temperatura şi presiunea. Dacă se derivează ecuaţia (XXVII, 1—5) în raport cu temperatura, rezultă [1,2]:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{R}\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta^r G^0}{T}\right)}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(XXVII, 6—1)}$$

sau conform ecuaţiei Gibbs-Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta^r H^0}{RT^2} \qquad \text{(XXVII, 6—2)}$$

Ecuaţia reprezintă izobara van't Hoff, denumită impropriu izocora van't Hoff. Efectul temperaturii asupra constantei de echilibru este o consecinţă a principiului Le Châtelier. Dacă o reacţie de echilibru este însoţită de o absorbţie de căldură, ($\Delta^r H > 0$), constanta de echilibru creşte cu temperatura. Dimpotrivă, în reacţiile exoterme, ($\Delta^r H < 0$), constanta

[1] I. PRIGOGINE, op. cit.

[2] I. KLOTZ, „Chemical Thermodynamics", W. A. BENJAMIN Inc., N. Y., 1964.

de echilibru scade cu temperatura. Astfel, creşterea de temperatură favorizează deplasarea echilibrului în sensul reacţiei endoterme care tinde să diminueze creşterea temperaturii prin consum de căldură, iar scăderea sa, în sensul reacţiei exoterme, realizîndu-se o compensare a influenţelor externe. La calculele de conversie, în procesele industriale, se ia în considerare constanta de echilibru care corespunde temperaturii finale a transformării, pentru care are sens un asemenea calcul. Această cerinţă este impusă de condiţiile reale de desfăşurare a proceselor care nu pot fi conduse riguros izoterm, iar efectele căldurilor de reacţie nu pot fi compensate decît parţial (cazul proceselor de ardere şi, în general, al proceselor cărora li se asociază valori mari ale entalpiei).

Ecuaţia (XXVII, 6—2) se poate regăsi prin derivarea ecuaţiei (XXVII, 4—6), în raport cu temperatura, ţinînd seama de independenţa de temperatură a lui a şi $\Delta^r C_P$(vezi ecuaţia entropiei unui gaz ideal).

În virtutea ecuaţiilor (XXVII, 5—6) şi (XXVII, 6—2) se pot stabili ecuaţiile :

$$\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta^r H^0}{RT^2} \qquad \text{(XXVII, 6—3)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta^r E^0}{RT^2} \qquad \text{(XXVII, 6—4)}$$

Variaţia constantei de echilibru cu presiunea se obţine derivînd ecuaţia (XXVII, 4—6) în raport cu acest parametru. Rezultă :

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta\nu}{P} = -\Delta\nu\frac{V}{RT} \qquad \text{(XXVII, 6—5)}$$

sau :

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta^r V}{RT} \qquad \text{(XXVII, 6—5')}$$

Ecuaţia reprezintă izoterma Planck — van Laar. Efectul presiunii asupra echilibrului unei reacţii este un alt caz particular al principiului Le Châtelier : creşterea presiunii determină creşterea constantei de echilibru dacă reacţia este însoţită de o descreştere a volumului ($\Delta^r V < 0$); în cazul în care reacţia de echilibru se petrece cu o creştere de volum ($\Delta^r V > 0$), atunci constanta de echilibru descreşte. Rezultatul ecuaţiei (XXVII, 6—5) se regăseşte prin derivarea ecuaţiei (XXVII, 1—5) în raport cu presiunea :

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\Delta^r G^0}{RT}\right) = -\frac{\Delta V^0}{RT}; \qquad \text{(XXVII, 6—5'')}$$

$\Delta^r V^0 = \Delta^r V$, egalitate valabilă în sisteme ideale.

Constantele de echilibru K_P şi K_c nu sînt afectate de presiune în sistemele perfecte, aşa cum se poate constata prelucrînd ecuaţiile (XXVII, 5—6) şi (XXVII, 6—6).

Variația totală a constantei de echilibru este :

$$\mathrm{d}\ln K_x = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \quad \text{(XXVII, 6—6)}$$

sau

$$\mathrm{d}\ln K_x = \frac{\Delta H}{RT^2}\,\mathrm{d}T - \frac{\Delta V}{RT}\,\mathrm{d}P \qquad \text{(XXVII, 6—7)}$$

Sensul de modificare al echilibrului de reacție la acțiunea presiunii, se exemplifică prin cîteva reacții clasice :

a) Creșterea presiunii favorizează reacția directă, de la stînga la dreapta :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g); \qquad \Delta\nu = -2$$

Reacția de la stînga la dreapta are loc cu scăderea volumului, fiind favorizată de creșterea presiunii care determină și creșterea gradului de conversie al reacției. Variația coeficientului stoechiometric al reacției este negativă. Dealtfel, acest exemplu este discutat simplist în ipoteza comportării ideale a gazului. În realitate, gazele comprimate se comportă neideal, iar corecția de neidealitate contribuie la modificarea randamentului în NH_3 la presiuni înalte.

b) Creșterea presiunii defavorizează reacția directă :

$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons HCl(g) + NH_3(g); \quad \Delta\nu = 1$$

Variația coeficientului stoechiometric al reacției, este pozitivă. Reacția de la stînga la dreapta are loc cu creștere de volum, astfel încît constanta de echilibru scade cu creșterea presiunii (gradul de conversie scade).

c) Acțiunea presiunii asupra reacției este indiferentă ;

$$H_2(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2HI(g); \qquad \Delta\nu = 0$$

În reacție nu se înregistrează nici o variație a coeficientului stoechiometric. Volumul nu se schimbă în urma procesului chimic. Constanta de echilibru este astfel independentă de presiune.

Prin exemplele alese, se relevă efectul pozitiv, negativ sau nul al presiunii asupra constantei de echilibru.

Integrarea ecuației (XXVII, 6—7) între parametrii caracteristici stării standard și cei specifici unei stări oarecare, conduce la expresia :

$$\ln K_x = \ln K_x^0 + \int_{T^0}^{T} \frac{\Delta^r H}{RT^2}\,\mathrm{d}T - \int_{P^0}^{P} \frac{\Delta^r V}{RT}\,\mathrm{d}P \quad \text{(XXVII, 6—8)}$$

Cele două integrale se rezolvă succesiv. Integrala în variabila T se poate rezolva într-o primă aproximație, dacă efectul termic al reacției, $\Delta^r H$, este practic invariabil cu temperatura.

În acest caz:

$$(\ln K_x)_P = -\frac{\Delta^r H}{RT} + c \qquad \text{(XXVII, 6—9)}$$

Reprezentarea grafică a ($\ln K_x$) în funcție de valoarea reciprocă a temperaturii absolute conduce la o dreaptă cu panta $\left(-\frac{\Delta^r H}{R}\right)$. Dacă integrarea se operează între limitele indicate, se obține:

$$(\ln K_x)_T = (\ln K_x)_{T^0} + \int_{T^0}^{T} \frac{\Delta^r H}{RT^2}\,dT \qquad \text{(XXVII, 6—10)}$$

În intervale înguste de temperatură, între care $\Delta^r H$ nu variază practic, rezultatul integrării este imediat:

$$(\ln K_x)_T - (\ln K_x)_{T^0} = -\frac{\Delta^r H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right) \qquad \text{(XXVII, 6—11)}$$

O asemenea ecuație se aplică convenabil la evaluarea căldurii de reacție, dacă se cunosc valorile a două constante de echilibru, la o temperatură de referință și la o temperatură relativ apropiată. Evaluarea unei constante de echilibru la o temperatură oarecare, presupune cunoașterea constantei de echilibru în condiții standard și a căldurii de reacție.

Exploatarea ultimei relații se practică frecvent în această formă simplificată. De exemplu, la oxidarea azotului cu aer,

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$

la 2 400 K și la 3 000 K, amestecul de echilibru conține 1,50%, respectiv 3,57% NO (procente volumetrice). Din datele experimentale se calculează atît constantele de echilibru la cele două temperaturi, cît și entalpia de reacție, $\Delta^r H$, în intervalul de temperaturi cuprins între 2 400 și 3 000 K (vezi tabloul XXVII—2).

TABLOUL XXVII—2

Concentrațiile inițiale și la echilibru ale participanților la reacția: $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$

	N_2	O_2	NO	Total	Observații
n_i^0	$n_{N_2}^0$	$n_{O_2}^0$	0	1	Cantitatea totală a amestecului de echilibru s-a luat egală cu 1 mol, pentru simplificarea calculelor
n_i	$n_{N_2}^0 - \lambda$	$n_{O_2}^0 - \lambda$	2λ	1	

Avînd în vedere că:

$$n_{N_2}^0 + n_{O_2}^0 = 1; \quad \frac{n_{N_2}^0}{n_{O_2}^0} = 4 \text{ și } \lambda = \frac{n_{NO}}{2},$$

rezultă $K_P = K_x = K_n = \dfrac{4\lambda^2}{(0{,}8 - \lambda)\ (0{,}2 - \lambda)}$

BCU IAȘI CENTRU VECHI UNIVERSITY LIBRARY

Pentru temperaturile propuse se obţin următoarele valori ale constantei de echilibru:

$$(K_P)_{2\,400\,K} = 1{,}475 \cdot 10^{-3} \text{ şi } (K_P)_{3\,000\,K} = 8{,}945 \cdot 10^{-3}$$

Căldura de reacţie calculată cu ajutorul datelor experimentale, are valoarea $\Delta^r H_{(2\,400-3\,000\,K)} = 21{,}630$ kcal·mol^{-1}.

Se remarcă, pentru această reacţie, coincidenţa efectului caloric obţinut în domeniul temperaturilor semnalate, cu entalpia de reacţie la 298 K, ceea ce înseamnă — conform legii termochimice Kirchhoff — că $\Delta^r C_P = 0$.

Concluzia este plauzibilă, avînd în vedere că toate speciile moleculare participante la reacţie sînt biatomice şi că $\Delta\nu = 0$.

Un calcul riguros al constantei de echilibru implică însă cunoaşterea variaţiei căldurii de reacţie cu temperatura, preluată din ecuaţia Kirchhoff sau din formulări empirice care exprimă dependenţa $\Delta^r H = \Delta^r H(T)$.

În primul caz:

$$(\ln K_x)_T = (\ln K_x)_{T^0} - \frac{\Delta^r H_{T^0}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right) + \frac{1}{R}\int_{T^0}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\Delta^r C_P \,\mathrm{d}T \qquad \text{(XXVII, 6—12)}$$

În al doilea caz, se preia variaţia căldurii de reacţie cu temperatura din ecuaţii empirice, obţinute prin rezolvarea integralei Kirchhoff.

Substituind ecuaţia empirică în ecuaţia (XXVII, 6—12), se obţine (considerînd $T^0 = 0$ K):

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta^r H_0^0}{RT^2} + \frac{\Delta\alpha}{RT} + \frac{\Delta\beta}{2R} + \frac{\Delta\gamma}{3R}T + \ldots \qquad \text{(XXVII, 6—13)}$$

Rezultatul integrării ecuaţiei este:

$$\ln K_x = I - \frac{\Delta^r H_0^0}{RT} + \frac{\Delta\alpha}{R}\ln T + \frac{\Delta\beta}{2R}T + \frac{\Delta\gamma}{6R}T^2 + \ldots \qquad \text{(XXVII, 6—14)}$$

Constanta de integrare, I, se calculează pentru un sistem dat, în raport cu o constantă de echilibru cunoscută la o anumită temperatură. Exactitatea rezultatelor este condiţionată de datele termice, cunoscute cu mare precizie pentru un număr relativ mic de sisteme.

De exemplu în cazul reacţiei gazului de apă:

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g),$$

cu o importanţă industrială deosebită, constanta de echilibru $K_x = K_P$ ($\Delta\nu = 0$) creşte cu temperatura, procesul direct fiind endoterm. Din valori disponibile, ca cele deduse din ecuaţii semiempirice pentru capacităţile calorifice ale corpurilor din sistem, se stabileşte, în raport cu reacţia dată:

$$\Delta^r C_P = 1{,}81 - 8{,}9 \cdot 10^{-3}T + 4{,}08 \cdot 10^{-6}T^2$$

Cunoscînd, totodată constanta de echilibru la 959 K($K_x = 0{,}534$), precum și entalpia de referință, $\Delta^r H_0^0 = 10\,100$ cal, se calculează constanta I, din ec. (XXVII, 6—14) stabilindu-se valoarea $I = 0{,}27$. Urmează astfel că pentru orice temperatură este posibilă obținerea valorii constantei de echilibru a reacției propuse, conform relației:

$$\ln K = -\frac{10\,100}{RT} + \frac{1{,}81}{R}\ln T - \frac{4{,}45\cdot 10^{-3}}{R}T + \frac{0{,}68\cdot 10^{-6}}{R}T^2 + 0{,}27$$

Rezultatele duc la concordanțe satisfăcătoare față de datele experienței.

Pentru scopuri tehnice reacția gazului de apă prezintă interes în raport cu hidrogenul din sistem. Pentru creșterea cantității sale se impun temperaturi mai scăzute — atît cît permit caracteristicile sistemului. Totodată excesul de abur crește P_{H_2O}, ducînd și la creșterea P_{H_2}, pentru menținerea aceleiași valori a constantei de echilibru.

Efectul presiunii asupra echilibrului chimic se precizează prin prelucrarea integralei a doua din ecuația (XXVII, 6—8). Astfel, la o temperatură constantă, alegînd ca stare de referință starea standard, se obține, prin integrare, în cazul unui sistem ideal:

$$\ln(K_x)_P = \ln(K_x)_{P^0} - \int_{P^0}^{P} \frac{\Delta^r V}{RT}\,dP \qquad \text{(XXVII, 6—15)}$$

Pentru $\Delta^r V = -\frac{RT}{P}\Delta\nu$, rezultă:

$$\ln(K_x)_P = \ln(K_x)_{P^0} - \Delta\nu\int_{P^0}^{P}\frac{dP}{P} \qquad \text{(XXVII, 6—15')}$$

sau

$$\ln(K_x)_P = \ln(K_x)_{P^0} + \Delta\nu\ln\frac{P^0}{P} \qquad \text{(XXVII, 6—15'')}$$

Dependența completă a constantei de echilibru de parametrii de stare, este dată de expresia care cumulează dependențele parțiale, de T și P:

$$\ln(K_x)_{T,P} = \ln(K_x)_{T^0,P^0} - \frac{\Delta^r H^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right) + \qquad \text{(XXVII, 6—16)}$$

$$+ \frac{1}{R}\int_{T^0}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{T^0}^{T}\Delta^r C_P\,dT + \Delta\nu\ln\frac{P^0}{P}$$

Este sugestiv exemplul sintezei industriale a metanolului din CO și H_2, prin care se atestă importanța aplicării acestei ecuații. În ipoteza stabilirii rapide a echilibrului de reacție cu un catalizator eficient, se calculează presiunea de sinteză, la 500°C. Se remarcă rentabilitatea procedeului, chiar în condițiile unei conversii reduse, apreciată satisfăcătoare chiar la un procent de 10%.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITARA BRAT

Datele termice necesare calculului sînt incluse în tabloul XXVII—3. Mărimile asociate reacţiei sînt astfel:

$$A^0_{\text{reacţie}} = 5\,880 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}; \quad (\Delta H)^0_{\text{reacţie}} = -21\,660 \text{cal. mol}^{-1} \text{ şi}$$

$$\Delta^r C_P = -15{,}62 + 23{,}98\cdot 10^{-3}T - 6{,}849\cdot 10^{-6}T^2$$

TABLOUL XXVII—3

Date termice asociate sintezei metanolului

Corpul	A_f cal · mol^{-1}	ΔH_f cal·mol^{-1}	C_P cal · mol^{-1} · grd^{-1}
CO	32810	−26420	$6{,}6+1{,}2\cdot 10^{-3}T$
CH_3OH	38690	−48080	$4{,}88+24{,}78\cdot 10^{-3}T - 5{,}889\cdot 10^{-6}T^2$
H_2	0	0	$6{,}95-0{,}2\cdot 10^{-3}T + 0{,}48\cdot 10^{-6}T^2$

Cu ajutorul acestor date se valorifică termenii ecuaţiei (XXVII, 6—16), astfel:

1) $$\ln(K_x)_{T^0,P^0} = \frac{A^0_{\text{reacţie}}}{RT} = 9{,}93032$$

2) $$-\frac{\Delta^r H^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right) = 22{,}47804$$

3) $$\frac{1}{R}\int_{T^0}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{T^0}^{T}\Delta^r C_P\,dT = \frac{1}{R}\left[\Delta\alpha \ln\frac{T}{T^0} + \frac{\Delta\beta}{2}T^{02} + \frac{\Delta\gamma}{3}T^{03}\right]\cdot$$

$$\cdot\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right] = -1{,}13080$$

TABLOUL XXVII—4

Concentraţiile iniţiale şi la echilibru ale participanţilor la reacţia: $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$

	CO	H_2	CH_3OH	Total
ν_i	−1	−2	1	
n_i^0	1	2	0	3
n_i	1−λ	2−2λ	λ	3−2λ

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4) $\ln (K_x)_{T,P}$ se calculează din compoziţiile de echilibru ale corpurilor, considerîndu-se un amestec stoechiometric de reactanţi, conform tabloului XXVII—4.

$$(K_x)_{T,P} = \frac{\lambda(3 - 2\lambda)^2}{(1 - \lambda)(2 - 2\lambda)^2}\ ; \qquad \lambda = 0{,}1\ (10\,\%\ \text{conversie})$$

$$(K_x) = 0{,}26886\ ;\ \ln (K_x)_{T,P} = -1{,}31356$$

Valorile corespunzînd mărimilor calculate la punctele (1) ÷ (4), se introduc în ecuaţia (XXVII, 6—16) din care se valorifică termenul $\Delta\nu \ln \frac{P^0}{P}$.

$$\ln \frac{P^0}{P} = -6{,}18249\ ;\ P^0 = 1\ \text{atm}$$

Rezultă astfel $P = 484$ atm.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CARACTERIZAREA ECHILIBRULUI DE REACȚIE PE CALE TERMOCHIMICĂ

Formularea constantelor de echilibru și implicit a afinității chimice în funcție numai de mărimi termochimice este o consecință a aplicării principiului III al termodinamicii și rezolvă un vechi deziderat al termochimiștilor. În prezent această metodă cunoaște cea mai largă utilizare — în diferite variante — în evaluarea constantelor de echilibru, deși există mai multe posibilități, principial diferite, pentru calculul lor[1, 2, 3].

1. CARACTERIZAREA ECHILIBRULUI CHIMIC PRIN METODA ENTROPIILOR NORMALE

Reluînd expresia constantei de echilibru stabilită cu ajutorul primelor două principii ale termodinamicii:

$$\ln K = -\frac{\Delta^r H^0}{RT} + \frac{\Delta^r S^0}{R} \qquad \text{(XXVIII, 1—1)}$$

precum și una din cele mai uzuale definiții atribuite afinității chimice,

$$-A^0 = \Delta^r H^0_{T,P} - T\Delta^r S^0_{T,P} \qquad \text{(XXVIII, 1—2)}$$

se constată că valorificarea acestor expresii implică determinarea căldurii de reacție, în condiții standard, ușor accesibilă calorimetric, dar și a variației stoechiometrice de entropie, a cărei determinare impune cunoașterea entropiilor molare ale participanților la reacție, avînd în vedere că:

$$\Delta^r S^0 = \sum_i \nu'_i S^{0\prime}_i - \sum_i \nu_i S^0_i \qquad \text{(XXVIII, 1—3)}$$

Relațiile (XXVIII, 1—1) și (XXVIII, 1—2) s-ar valorifica complet, dacă s-ar putea obține $\Delta^r S^0$ din date calorimetrice. Examinînd formularea fenomenologică a entropiei unui corp, se constată că expresia sa este dată cu aproximația unei constante de integrare. O astfel de formulare cumulează concluziile la care poate conduce termodinamica fenomenologică (aceeași situație se repetă pentru toate funcțiile termodinamice de stare).

---

[1] W. Nernst, Nachr. kgl. Ges. Wiss, Göttingen, math-phys. K 1 1 (1906).

[2] R. Haase, W. Jost, "50 Jahre Nernstscher Wärmesatz", *Naturwiss.* 43, 481 (1956).

[3] J. Willks, "Third Law of Thermodynamics", Oxford Univ. Press, 1961.

Avînd în vedere limitările impuse de primele două principii ale termodinamicii, s-a apelat la principiul III care s-a impus în termodinamică odată cu soluționarea constantelor de integrare pe cale termochimică și ca urmare, prin obținerea constantelor de echilibru din asemenea date.

Se observă că prin aplicarea postulatului Planck, s-au putut calcula entropii în valoare absolută și implicit valori $\Delta^r S^0$ din date calorimetrice, prin metoda entropiilor normale (§ IX. 2).

2. CARACTERIZAREA UNUI ECHILIBRU CHIMIC PRIN METODA CONSTANTELOR CHIMICE

O altă metodă de caracterizare a echilibrului chimic, numai din date termochimice, pe calea explicitării constantei de integrare conținută în formularea constantei de echilibru stabilită după principiul II, utilizează așa-numitele „constante chimice".

Principiul acestei metode constă în substituirea constantelor de integrare din ecuația afinității chimice sau a formulei explicite a constantei de echilibru, cu mărimi specifice corpurilor considerate, care să definească o nouă constantă, numită constantă chimică[1]. Constantele chimice sînt tabelate pentru multe corpuri și pot fi obținute din date experimentale, sau prin calcule statistice. Fie j_i constanta chimică a unui singur corp, iar Δj variația stoechiometrică a mărimii, exprimată în raport cu constantele chimice, specifice fiecărui corp participant la o reacție, care se desfășoară după schema:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i \rightleftharpoons \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_i' A_i'$$

$$j_1 \quad j_2 \ldots j_i \quad j_1' \quad j_2' \ldots j_i'$$

Echilibrul poate fi caracterizat prin condiția generală:

$$(\Delta^r \mu)_{T,P} = 0$$

Aplicarea acestei condiții implică stabilirea expresiei pentru $\Delta^r\mu$. În cazul simplu al gazului ideal, se preiau formulele entalpiei și entropiei, prin care se definește potențialul chimic, μ; capacitatea calorifică conținută în expresiile termodinamice se scindează într-un termen independent de temperatură $C_P(0)$, calculabil cu ajutorul principiului echipartiției energiei și un termen dependent de temperatură, $C_P(T)$, care se poate obține numai din relațiile mecanicii statistice cuantice.

---

[1] I. PRIGOGINE, op. cit.

Pentru un gaz ideal singular, oarecare:

$$\mu = H - TS$$

$$H = H_{T_0} + C_P(0)T - C_P(0)T_0 + \int_{T_0}^{T} C_P(T)\mathrm{d}T \quad \text{(XXVIII, 2—1)}$$

$$S = S'_0 + C_P(0)\ln T - C_P(0)\ln T_0 + \int_{T_0}^{T} C_P(T)\,\mathrm{d}\ln T - R\ln P + R\ln P_0. \quad \text{(XXVIII, 2—2)}$$

Pentru un mol de gaz ideal:

$$\mu(T, P) = H_{T_0} + C_P(0)\,T - C_P(0)T_0 + \int_{T_0}^{T} C_P(T)\,\mathrm{d}T - TS'_0 -$$

$$- TC_P(0)\ln T + TC_P(0)\ln T_0 - T\int_{T_0}^{T} C_P(T)\,\mathrm{d}\ln T + RT\ln P -$$

$$- RT\ln P_0 \quad \text{(XXVIII, 2—3)}$$

Dacă se împarte ultima ecuație la RT și se grupează termenii cu caracteristici comune, de exemplu:

$$\frac{H_{T_0} - C_P(0)\,T_0}{RT} = \frac{H(0)}{RT} \quad \text{(XXVIII, 2—4)}$$

sau

$$\frac{S'_0 - C_P(0) - C_P(0)\ln T_0 + R\ln P_0}{R} = j \quad \text{(XXVIII, 2—5)}$$

se obține:

$$\frac{\mu(T, P)}{RT} = \frac{H(0)}{RT} - \frac{C_P(0)}{R}\ln T + \frac{1}{RT}\int_{T_0}^{T} C_P(T)\,\mathrm{d}T - \quad \text{(XXVIII, 2—6)}$$

$$- \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T} C_P(T)\,\mathrm{d}\ln T + \ln P - j$$

Pentru referința $T_0 = 0$ constanta j se simplifică, iar termenul al treilea din expresia (XXVIII, 2—5) se anulează.

Constanta chimică j și mărimea $H(0)$ sînt independente de valorile referințelor alese pentru T_0 și P_0, cu condiția ca temperatura T să fie superioară temperaturii la care se poate aplica ecuația $C_P = C_P(0) + C_P(T)$ și inferioară unei temperaturi T_a, astfel ca:

$$C_P(T) = 0 \text{ pentru } T < T_a \quad \text{(XXVIII, 2—7)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru orice valoare a lui $T_0 < T_a$, se pot extinde domeniile de integrare, spre limita inferioară, 0 K, fără să se schimbe valoarea integralelor din ecuația (XXVIII, 2—6). Demonstrarea afirmațiilor de mai sus se bazează pe alegerea altor stări inițiale, de exemplu T_1 și P_1, în locul lui T_0 și P_0, cu restricția ca T_1 să respecte condițiile amintite pentru T. Dacă s-ar prelucra ecuația (XXVIII, 2—6) în alternativele menținerii referințelor T_0 și P_0 și a referințelor T_1 și P_1, trecînd în limitele inferioare ale integralelor $T = 0$, valorile $\mu(T, P)$ obținute ar fi aceleași; egalînd membrul II al ecuațiilor astfel obținute, se găsește:

$$H_{T_0} - C_P(0)\,T_0 - T[S'_0(T_0,\ P_0) - C_P(0) - C_P(0)\ln T_0 + R\ln P_0] =$$

$$= H_{T_1} - C_P(0)T_1 - T[S'_{0_1}(T_1,\ P_1) - C_P(0)\ln T_1 + R\ln P_1]. \qquad \text{(XXVIII, 2—8)}$$

Egalitatea se respectă la orice temperatură dacă

$$H_{T_0} - C_P(0)\,T_0 = H_{T_1} - C_P(0)\,T_1 \qquad \text{(XXVIII, 2—9)}$$

și

$$S'_0(T_0, P_0) - C_P(0)\ln T_0 + R\ln P_0 = S'_{0_1}(T_1, P_1) -$$

$$- C_P(0)\ln T_1 + R\ln P_1 \qquad \text{(XXVIII, 2—10)}$$

sau

$$j(T_0,\ P_0) = j(T_1,\ P_1) \qquad \text{(XXVIII, 2—11)}$$

Din ecuația (XXVIII, 2—9) rezultă că H(0) este independent de alegerea lui T_0, iar din condiția (XXVIII, 2—10) rezultă că j este independent de alegerea referințelor T_0 și P_0, cu condiția ca T_0 să fie cuprins între limitele recomandate mai sus.

Presupunînd că, capacitatea calorifică este constantă și egală cu $C_P(0)$, în domeniul temperaturilor cuprins între 0 și T_0, rezultă că $H(0)$ este entalpia extrapolată la 0 K.

Dacă se aplică reacției schematizate sub formă generală condiția de echilibru în raport cu potențialul chimic, luînd în considerare forma potențialului chimic din ecuația (XXVIII, 2—6), se obține:

$$\frac{\Delta^r H(0)}{RT} - \frac{\Delta^r C_P(0)}{R}\ln T + \frac{1}{RT}\int_{T_0}^{T}\Delta^r C_P(T)\,\mathrm{d}T - \qquad \text{(XXVIII, 2—12)}$$

$$- \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T}\Delta^r C_P(T)\,\mathrm{d}\ln T - \Delta j + \Delta\nu\ln P = 0$$

unde:

$$\Delta\nu\ln P = \ln K_P \qquad \text{(XXVIII, 2—13)}$$

BCU IASI

K_P este constanta de echilibru exprimată în raport cu presiunile parțiale ale componenților care participă la reacție.

$$\ln K_P = -\frac{\Delta^r H(0)}{RT} + \frac{\Delta^r C_P(0)}{R} \ln T - \frac{1}{RT}\int_{T_0}^{T} \Delta^r C_P(T)\,\mathrm{d}T +$$

$$+\frac{1}{R}\int_{T_0}^{T} \Delta^r C_P(T)\,\mathrm{d}\ln T + \Delta j$$

sau :

$$\ln K_P = -\frac{\Delta^r H(0)}{RT} + \frac{\Delta^r C_P(0)}{R} \ln T + \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int_{T_0}^{T} \Delta^r C_P(T)\,\mathrm{d}T + \Delta j \qquad \text{(XXVIII, 2—14)}$$

în care :

$$\Delta j = \sum_i \nu'_i j'_i - \sum_i \nu_i j_i \qquad \text{(XXVIII, 2—15)}$$

În tabloul XXVIII—3 sînt înscrise valorile unor constante chimice pentru cîteva corpuri aflate în fază gazoasă sau transpuse în această fază. Valorile experimentale din acest tablou sînt obținute din date de presiuni de vapori, în timp ce valorile calculate sînt estimări pe cale statistică. Metodele de evaluare pentru cele două tipuri de valori sînt prezentate în paragrafele următoare (§ 3 și § 4).

TABLOUL XXVIII—3

Valorile constantelor chimice pentru cîteva corpuri în faza gaz

Corpul	j/2,303		Corpul	j/2,303	
	exper.	calc		exper.	calc
He	−0,68±0,01	−0,684	CO	−0,07±0,05	−0,16
Ne	0,39±0,04	0,370	HCl	−0,40±0,03	−0,42
Ar	0,81±0,02	0,814	HI	0,65±0,05	0,62
Kr	1,29±0,02	1,297	Mg	0,47±0,24	0,492
Xe	1,60±0,02	1,590	Zn	1,21±0,15	1,136
N_2	−0,16±0,03	−0,175	Cd	1,51±0,06	1,488
O_2	0,55±0,02	0,530	Hg	1,95±0,06	1,866

3. CONSTANTA CHIMICĂ DEDUSĂ DINTR-UN ECHILIBRU DE SUBLIMARE

Echilibrul se tratează întocmai ca un echilibru chimic, prin condiția generală în raport cu potențialul chimic [1]. Potențialul chimic al gazului

[1] RODICA VÎLCU, „Termodinamica chimică", Edit. tehnică București, 1975, p. 268.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

— considerat ideal — este redat de ecuaţia (XXVIII, 2—6), iar al solidului de ecuaţia de mai jos,

$$G = H(0, 0) - TS(0, 0) - T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_P(T, 0)\,dT +$$

$$+ PV(0, T)\left(1 - \frac{1}{2}\beta P\right),$$

din care se neglijează termenul în P. Prin aplicarea condiţiei de echilibru şi explicitarea ecuaţiei obţinute, în raport cu tensiunea de sublimare, P_S, rezultă:

$$\ln P_S = j - \frac{S^S(0, 0)}{R} + \frac{H^S(0, 0) - H^g(0)}{RT} + \frac{C_P^g(0)}{R}\ln T +$$

$$+ \frac{1}{R}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T [C_P^g(T) - C_P^S(T, 0)]\,dT \qquad \text{(XXVIII, 3—1)}$$

$H^S(0, 0) - H^g(0) = -\Delta^S H(0, 0)$ (căldura de sublimare extrapolată la $T = 0$ şi $P = 0$).

În locul primelor două constante se introduce constanta tensiunii de sublimare (a presiunii de vapori), i:

$$i = j - \frac{S^S(0, 0)}{R} \qquad \text{(XXVIII, 3—2)}$$

Ecuaţia (XXVIII, 3—1) se transcrie astfel:

$$\ln P_S = i - \frac{\Delta^S H(0, 0)}{RT} + \frac{C_P^g(0)}{R}\ln T +$$

$$+ \frac{1}{R}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T [C_P^g(T) - C_P^S(T, 0)]\,dT \qquad \text{(XXVIII, 3—3)}$$

Constanta i, dependentă direct de constanta chimică, poate fi determinată din mărimi experimentale: căldura de sublimare, tensiunea de sublimare şi căldurile specifice. $S^S(0, 0) = 0$, astfel că cele două constante se identifică. Diferenţa dintre ele se remarcă în cazurile în care $S^S(0, 0)$ are o valoare diferită de zero.

4. CONSTANTA CHIMICĂ DIN ECUAŢII STATISTICE

Mecanica statistică ne pune în posesia unor ecuaţii prelucrate, pentru calculul constantelor chimice ale diferitelor tipuri de molecule. De exemplu, în cazul gazelor monoatomice:

$$j' = \frac{j}{2{,}303} = -1{,}587 + \frac{3}{2}\log M + \log g_0 \qquad \text{(XXVIII, 4—1)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde M este greutatea moleculară a gazului, iar g_0 ponderea statistică a moleculei în starea fundamentală. Pentru moleculele bi- și poliatomice liniare :

$$j' = -3{,}185 + \frac{3}{2}\log M + \log(10^{40} I) + \log\frac{g_0}{\sigma}, \quad \text{(XXVIII, 4—2)}$$

unde I este momentul de inerție al moleculei, iar σ cifra de simetrie (egală cu 2 pentru o moleculă constituită din atomi identici și cu 1 pentru atomi diferiți).

Constanta chimică a moleculelor poliatomice neliniare este dată de ecuația :

$$j' = -3{,}735 + \frac{3}{2}\log M + \frac{1}{2}\log(10^{120} I_X I_Y I_Z) + \log\frac{g_0}{\sigma} \quad \text{(XXVIII, 4—3)}$$

în care I_X, I_Y și I_Z sînt momentele de inerție ale moleculei.

5. APLICAREA METODEI CONSTANTELOR CHIMICE

Metoda constantelor chimice conduce la rezultate bune pentru constantele de echilibru. Concordanța calculelor cu datele furnizate de experiență se constată în numeroase cazuri. Concludent din acest punct de vedere este studiul reacției :

$$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2} O_2$$

Echilibrul chimic se va caracteriza între 1 000 și 3 000 K. În acest interval de temperaturi există și date experimentale pentru constantele de echilibru.

Valorificarea ecuației (XXVIII, 2—14) implică calculul termenilor săi, realizabil prin diferite modalități, din care s-au ales următoarele căi :

a) $\Delta^r H(0) \equiv \Delta^r H_0^0$

$$\Delta^r H_0^0 = \Delta^r H_T^0 - \int_0^T \Delta^r C_P \, \mathrm{d}T$$

($\Delta^r H_0^0$ — sau $\Delta H(0)$—se poate calcula și pe cale statistică).

b) $\Delta^r C_P(0)$, parte a capacității calorifice, independentă de temperatură, se evaluează cu ajutorul principiului echipartiției energiei.

c) Integralele expresiei de valorificat, se calculează din date conținute în tabelele de funcții Einstein pentru capacitățile calorifice.

d) Constantele chimice ale corpurilor din sistem, se extrag din tabele consacrate acestor mărimi.

Calculul constantei de echilibru se exemplifică pentru 2 000 K. În tabloul XXVIII—4 sînt conținute datele necesare acestui calcul.

TABLOUL XXVIII—4

a) *Date de calcul pentru valorificarea constantelor de echilibru ale reacției* $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$, *prin metoda constantelor chimice*

Mărimile	H_2	O_2	H_2O	Δ
ν_i (coef. stoechiometric)	1	0,5	—1	0,5
$(\Delta H_f^0)_{298K}$, cal · mol^{-1}	0	0	—57,798	+57,798
j_i'	—3,357	0,533	—1,775	—1,315
θ_E(K)	6 130	2 224	2 290 ; 5 730 ; 5 510	
$\frac{\theta_E}{T}$	3,065	1,112	1,145 ; 2,865 ; 2,755	
$\int_0^T C_p dT$	0,0525	0,800	0,756 ; 0,118 ; 0,129	$\int_0^T \Delta^r C_p dT = -0,5505$
$C_P(0)$, cal · mol^{-1} · K^{-1}	7	7	8	2,5

b) *Valori calculate și experimentale ale constantelor de echilibru asociate echilibrului* $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$

T, K		1 000	1 500	2 000	2 500	3 000
$-\log K_P$	calc.	10,05	5,72	3,52	2,24	1,34
	exper.	10,06	5,73	3,52	2,21	1,41

$$\Delta^r H_0^0 = 57\,798 - 2{,}5 \cdot 298 = 57\,053 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Prin valorificarea ecuației (XXVIII, 2—14) cu datele din tablou, rezultă:

$$K_P \approx 3{,}52$$

Repetarea operațiilor pentru toate temperaturile propuse, conduce la valorile constantelor înscrise în tabloul XXVIII—4, alături de valori experimentale. Se remarcă o concordanță foarte bună a calculelor cu experiența, ceea ce atestă, atît rigoarea procedeului termochimic urmat, cît și precizia datelor de calcul.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În general, metodele termice dau rezultatele așteptate în calculul constantelor de echilibru, numai dacă sînt disponibile date termochimice foarte precise. Cerința aceasta este justificată de tipul dependenței funcționale (logaritmică) dintre constanta de echilibru și mărimile termodinamice prin care se exprimă; o diferență neesențială valoric, în mărimea termică, poate duce la abateri sensibile, față de valorile reale ale compozițiilor de echilibru ale sistemului studiat. De exemplu, la oxidarea azotului în aer, la temperaturi ridicate, se constată că o diferență de numai 200 $cal \cdot mol^{-1}$ în valoarea afinității chimice standard a procesului la echilibru, se traduce printr-o diferență de aproape 50 % în compoziția de echilibru a sistemului (%NO la echilibru, la 1875 K).

Un calcul simplu atestă că pentru a reduce sub 50 % o eroare în valoarea constantei de echilibru, entropia trebuie cunoscută cu precizie mai bună decît 1 $cal \cdot mol^{-1} \cdot grd^{-1}$.

Dacă se cunoaște entropia foarte precis, erorile în constantele de echilibru, datorate abaterilor de entalpie, estimate prin calcul, scad cu creșterea temperaturii ; acest lucru nu se constată în cazul entropiei. Se poate demonstra, că la temperatura standard, eroarea medie atinge pentru entalpie 50 %, pentru o abatere de circa 300 cal, în timp ce la 1 000 K, același procent se înregistrează pentru o eroare medie de circa 1 000 cal.

6. CALCULUL APROXIMATIV AL CONSTANTELOR DE ECHILIBRU

Constanta de echilibru a unei reacții se poate calcula la orice temperatură dacă se cunosc căldura de reacție și entropia normală a reacției la temperatura de referință, precum și valorile capacităților calorifice în domeniul de temperaturi care interesează. Se aplică ecuațiile fundamentale :

$$\ln K = -\frac{\Delta^r G^0}{RT} \qquad \text{(XXVIII, 6—1)}$$

sau

$$\ln K = -\frac{\Delta^r H^0}{RT} + \frac{\Delta^r S^0}{R} \qquad \text{(XXVIII, 6—2)}$$

în care :

$$\Delta^r H^0 = \Delta^r H^0_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta^r C_P \, dT \qquad \text{(XXVIII, 6—3)}$$

$$\Delta^r S^0 = \Delta^r S^0_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta^r C_P}{T} \, dT \qquad \text{(XXVIII, 6—4)}$$

Rezultă :

$$\log K = -\frac{\Delta^r H^0_{T_0}}{4{,}576\ RT} + \frac{\Delta^r S^0_{T_0}}{4{,}576} - \qquad \text{(XXVIII, 6—5)}$$

$$- \frac{1}{4{,}576\ T} \int_{T_0}^{T} \Delta^r C_P \, dT + \frac{1}{4{,}576} \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta^r C_P}{T} \, dT$$

Integralele se pot rezolva analitic — dacă se cunoaşte forma dependenţei $\Delta^r C_P = \Delta^r C_P(T)$ — sau grafic. Adesea valorile integralelor sînt mici în raport cu ale celorlalţi termeni, astfel că se pot face diferite aproximaţii în evaluarea lor.

Dacă $\Delta^r C_P$ are valori neglijabile sau practic $\Delta^r C_P = 0$, rezultă:

$$\Delta^r H^0 = \Delta^r H^0_{T_0} \quad \text{şi} \quad \Delta^r S^0 = \Delta^r S^0_{T_0} \qquad \text{(XXVIII, 6—6)}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta^r H^0_{T_0}}{RT} + \frac{\Delta^r S^0_{T_0}}{R} \qquad \text{(XXVIII, 6—7)}$$

Ultima ecuaţie, extrem de simplă, poate conduce la valori foarte bune ale constantei de echilibru, în multe cazuri, în special pentru intervale de temperatură strînse. (În unele cazuri ecuaţia convine şi pentru domenii de temperatură mai largi.)

Într-o aproximaţie mai bună decît precedenta, se admite că $\Delta^r C_P$ este practic constant, $\Delta^r C_P = a$; $a \neq a(T)$. În acest caz:

$$\Delta^r H^0 = \Delta^r H^0_{T_0} + a(T - T^0) \qquad \text{(XXVIII, 6—8)}$$

$$\Delta^r S^0 = \Delta^r S^0_{T_0} + a \ln \frac{T}{T_0} \qquad \text{(XXVIII, 6—9)}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta^r H^0_{T_0}}{RT} + \frac{\Delta^r S^0_{T_0}}{R} + \frac{a}{R}\left(\ln \frac{T}{T_0} + \frac{T^0}{T} - 1\right) \qquad \text{(XXVIII, 6—10)}$$

Particularizată pentru cazul $a = 0$, se regăseşte ecuaţia (XXVIII, 6—7).

Funcţia $f = \log \frac{T}{T_0} + \frac{T^0}{T} - 1$ are o valoare determinată la fiecare temperatură. Valorile sale pentru diferite temperaturi sînt tabelate. În cazul general nu se poate admite că $\Delta^r C_P$ îşi menţine valoarea constantă în tot domeniul de temperaturi considerat.

Avînd în vedere simplitatea formulelor obţinute în varianta $\Delta^r C_P = a = \text{const.}$, Ulich le-a lărgit utilitatea, arătînd că de fapt pot fi folosite ecuaţii ca (XXVIII, 6—8), (XXVIII, 6—9) şi (XXVIII, 6—10), alegînd convenabil valorile mărimii $\Delta^r C_P$ pe diferite intervale de temperatură. Dacă T^0 ar fi temperatura de referinţă (T_R) şi T limita superioară a temperaturii domeniului ales, intervalul cuprins între T_R şi T se poate diviza în subintervale restrînse, în interiorul cărora $\Delta^r C_P$ poate fi considerat constant. Se consideră intervalele în succesiune, delimitate de temperaturile indicate, iar în continuarea domeniilor de temperatură stabilite se precizează valorile medii pentru $\Delta^r C_P$ (tabloul XXVIII—5). Intervalele între două temperaturi vecine trebuie astfel alese încît temperaturile T^0, T_1, T_2, ... T_{i-1}, T_i, să constituie o progresie geometrică. În aceste condiţii:

$$\ln \frac{T_1}{T^0} = \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{T_3}{T_2} = \ldots = \ln \frac{T_i}{T_{i-1}} = \ln \frac{T}{T_i} \qquad \text{(XXVIII, 6—11)}$$

Entropia normală de referință este:

$$\Delta^r S^0 = \Delta^r S^0_{T_0} + a_1(T^0,\ T_1)\ \ln\frac{T_1}{T^0} + a_2(T_1,\ T_2)\ \ln\frac{T_2}{T_1} + \ldots +$$

$$+ a_i(T_{i-1})\ \ln\frac{T_i}{T_{i-1}} + a_n(T_i,\ T)\ \ln\frac{T}{T_i} \qquad \text{(XXVIII, 6—12)}$$

TABLOUL XXVIII—5

Schema procedeului lui Ulich pentru calculul aproximativ al constantelor de echilibru

Intervalul	Limite de temperatură	Valorile medii ale mărimii C_P
I	De la T° la T_1	$a_1(T^\circ,\ T_1)$
II	De la T_1 la T_2	$a_2(T_1,\ T_2)$
III	De la T_2 la T_3	$a_3(T_2,\ T_3)$
.	. .	.
.	. .	.
.	. .	.
i	De la T_{i-1} la T_i	$a_i(T_{i-1},\ T_i)$
n	De la T_i la T	$a_n(T_i,\ T)$

În virtutea menționilor anterioare:

$$\Delta^r S^0 = \Delta^r S^0_{T_0} + \frac{1}{i}\ln\frac{T_i}{T^0}\Big[a_1(T^0,\ T_1) + a_2(T_1,\ T_2) + \ldots +$$

$$+ a_i(T_{i-1},\ T_i) + a_n(T_i,\ T)\ln\frac{T}{T_i}\Big]. \qquad \text{(XXVIII, 6—13)}$$

Punînd:

$$\frac{1}{i}\,[a_1(T^0,\ T_1) + a_2(T_1,\ T_2) + \ldots + a_i(T_{i-1},\ T_i)] = a(T^0,\ T_i) \qquad \text{(XXVIII, 6—14)}$$

și făcînd ipoteza simplificatoare

$$a_n(T_i,\ T) = a(T^0,\ T_i), \qquad \text{(XXVIII, 6—15)}$$

se obține:

$$\Delta^r S^0 = \Delta^r S^0_{T_0} + a(T^0,\ T_i)\ \ln\frac{T}{T^0} \qquad \text{(XXVIII, 6—16)}$$

Se regăsește astfel o expresie pentru $\Delta^r S^0$ comparabilă cu ecuația (XXVIII, 6—9) obținută în cazul în care mărimea $\Delta^r C_P$ a fost considerată constantă în întregul interval de temperaturi, de la T^0 la T.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă raţia progresiei reprezentată de temperaturile T^0, T_1, T_2, ..., T este relativ mare (de exemplu 2), numărul intervalelor de temperatură într-un domeniu dat este mic. Valoarea medie pe interval a cantităţii a este cu atît mai apropiată de valorile $\Delta^r C_P$, la anumite temperaturi din interval, cu cît intervalul este mai restrîns. De aceea, se aleg raţii mai mici ca 2, prin tatonări. Ecuaţia (XXVIII, 6—16) se utilizează astfel la calculul constantei de echilibru. Metoda aproximaţiilor Ulich este un procedeu semiempiric, dar oferă avantajul unui calcul simplu cu o precizie mulţumitoare, chiar dacă are un caracter rudimentar faţă de actualele posibilităţi de calcul.

7. INFLUENŢA GAZELOR INERTE ŞI A REACTANŢILOR ÎN EXCES ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Pentru reacţiile desfăşurate în gaze perfecte, constanta de echilibru poate fi scrisă, în virtutea consideraţiilor anterioare:

$$K_P = K_x \cdot P^{\Delta\nu} \quad \text{sau} \qquad \text{(XXVIII, 7—1)}$$

$$K_P = K_n \left(\frac{P}{\sum n} \right)^{\Delta\nu} \qquad \text{(XXVIII, 7—2)}$$

unde $\sum n$ reprezintă totalitatea numerelor de moli ale participanţilor la reacţie. Dacă se adaugă sistemului un gaz inert, $\sum n$ creşte, dar dacă $\Delta\nu = 0$, poziţia echilibrului nu este afectată. Dacă $\Delta\nu > 0$ (numărul moleculelor de reactant este mai mic faţă de numărul de molecule de produşi de reacţie) şi dacă presiunea se menţine constantă la adaosul gazului inert, adică creşte volumul, atunci $(\sum n)^{\Delta\nu}$ creşte; pentru ca valoarea K_p să rămînă constantă, echilibrul se va deplasa în sensul diminuării numărului de moli de reactant şi al creşterii numărului de moli din produşii de reacţie. Cu alte cuvinte, intervenţia gazului inert determină deplasarea procesului în sens direct, de la stînga spre dreapta. Pe de altă parte dacă $\Delta\nu < 0$, adaosul de gaz inert al sistemului va deplasa poziţia echilibrului de la dreapta spre stînga, presiunea fiind menţinută constantă. Dacă se menţine volumul constant, apare o creştere proporţională între $\sum n$ şi P, iar poziţia echilibrului va rămîne neschimbată.

Se ştie, în general, că adiţionarea uneia din substanţe deja prezente sistemului reactant, va determina deplasarea echilibrului spre dreapta şi invers; această situaţie este valabilă numai dacă se menţine volumul sistemului constant. Dacă presiunea rămîne constantă şi volumul creşte, este posibil ca deplasarea echilibrului să aibă loc în sens invers. Această situaţie este condiţionată de valoarea şi semnul lui $\Delta\nu$, precum şi de numărul de molecule ν al substanţei adăugate sistemului reactant. Totuşi, în condiţii de presiune constantă, fiecare caz trebuie considerat în mod separat.

Regresul reacţiei directe pentru procesele de echilibru în care $\Delta\nu < 0$ sau cazul invers al deplasării echilibrului în sensul îmbogăţirii sistemului în produs de reacţie pentru $\Delta\nu > 0$, la adaos de gaz inert, se poate con-

firma prin diferite exemple. Cazul reacției de sinteză a amoniacului atestă diminuarea considerabilă a produsului de reacție la creșterea cantității adăugate de gaz inert. Calculele se vor efectua astfel pentru reacția:

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$$

la 750 K și 300 atm, cînd $K_x = 1{,}976$, considerînd, succesiv, fracțiile molare inițiale de inert x_{in} egale cu 0,08; 0,2 și 0,4 (tabloul XXVIII—6). Urmînd schema de reacție, se stabilesc cantitățile participanților la reacție

TABLOUL XXVIII—6

Cantitățile inițiale și la echilibru ale participanților la sinteza amoniacului

	N_2	H_2	Gaz inert	NH_3	Total
n_i^0	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}x_{in}$	$\frac{3}{2} - \frac{3}{2}x_{in}$	$2x_{in}$	0	2
n_i	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}x_{in} - \frac{1}{2}\lambda$	$\frac{3}{2} - \frac{3}{2}x_{in} - \frac{3}{2}\lambda$	$2x_{in}$	λ	$2 - \lambda$

în momentul inițial și la un moment dat (în funcție de λ). Constanta de echilibru a reacției este:

$$K_x = \frac{\lambda(2-\lambda)}{(0{,}5 - 0{,}5\,x_{in} - 0{,}5\lambda)^{1/2}(1{,}5 - 1{,}5x_{in} - 1{,}5\,\lambda)} = 1{,}976$$

Procentul de NH_3 la echilibru este exprimat prin relația:

$$(\%NH_3)_e = \frac{\lambda}{2-\lambda} \cdot 100$$

Luînd în considerare fracțiile molare inițiale de inert, se calculează, pentru fiecare caz, procentul de NH_3 obținut la echilibru. Rezultatele sînt date în tabloul XXVIII — 7.

Creșterea cantității de gaz inert în acest sistem, reduce considerabil—în acord cu prevederile inițiale — ponderea produsului de reacție în amestecul final, diluîndu-l. Concluzia este evident valabilă și pentru alte procese chimice în faza de gaz a căror stoechiometrie se încadrează în categoria reacțiilor cu $\Delta\nu < 0$.

TABLOUL XXVIII—7

Cantitatea de amoniac (%) obținută la echilibru, în prezența unui gaz inert

x_{in}	0,08	0,2	0,4
λ	0,42	0,34	0,22
$[\%\ NH_3]_e$	26,6	20,5	12,4

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Produșii reacției de echilibru se obțin la concentrația maximă, dacă reactanții se iau în proporția dictată de stoechiometria procesului, după cum rezultă din argumentarea de mai jos, în cazul reacției:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_1' A_1'$$

Constanta de echilibru a reacției propuse este:

$$K_x = \frac{x_1'^{\nu_1'}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} \qquad \text{(XXVIII, 7—3)}$$

Ea se exprimă în funcție de raportul fracțiilor molare ale reactanților, $\frac{x_1}{x_2} = q$.

Astfel:

$$x_1 = q x_2; \qquad x_1 + x_2 + x_1' = 1$$

Urmează:

$$x_2 = 1 - q x_2 - x_1'$$

sau

$$x_2 = \frac{1 - x_1'}{1 + q} \qquad \text{(XXVIII, 7—4)}$$

și

$$x_1 = q \frac{1 - x_1'}{1 + q} \qquad \text{(XXVIII, 7—5)}$$

Expresiile fracțiilor molare se înlocuiesc în ecuația constantei de echilibru și se obține:

$$K_x = \frac{x_1'^{\nu_1'} (1 + q)^{(\nu_1 + \nu_2)}}{q^{\nu_1} (1 - x_1')^{(\nu_1 + \nu_2)}} \qquad \text{(XXVIII, 7—6)}$$

Logaritmînd ecuația (XXVIII, 7—6), rezultă:

$$\ln K_x = \nu_1' \ln x_1' + (\nu_1 + \nu_2) \ln(1 + q) - \nu_1 \ln q - (\nu_1 + \nu_2) \ln (1 - x_1') \qquad \text{(XXVIII, 7—7)}$$

După derivarea ultimei ecuații în raport cu q, ținînd seama de independența constantei K_x de q, se obține:

$$\nu_1' \frac{\partial \ln x_1'}{\partial q} + \frac{\nu_1 + \nu_2}{1 + q} - \frac{\nu_1}{q} + \frac{\nu_1 + \nu_2}{1 - x_1'} \frac{\partial x_1'}{\partial q} = 0 \qquad \text{(XXVIII, 7—8)}$$

Respectînd condiția $\frac{\partial x_1'}{\partial q} = 0$, se stabilește din relația precedentă condiția de concentrație maximă a produsului de reacție care arată că raportul numărului de moli din reactanți este egal cu raportul coeficienților lor stoechiometrici:

$$q = \frac{\nu_1}{\nu_2} \quad \text{sau} \quad \frac{x_1}{x_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \qquad \text{(XXVIII, 7—9)}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXIX

CONVERSIA DE ECHILIBRU

1. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ CONVERSIA DE ECHILIBRU

Conversia de echilibru nu reprezintă prin conținutul său o noțiune nouă, ci transpune, de fapt, în limbaj practic un grup de considerații fundamentate teoretic în această secțiune. Conversia de echilibru se referă la fracțiunea dintr-un reactant transformată în cursul unui proces, în condiții date ale parametrilor fizico-chimici, precum și la variația concentrației finale a produșilor de reacție, în funcție de proporția reactanților. Conversia de echilibru este influențată de parametrii de stare intensivi, de compoziție (proporția relativă a reactanților) sau de prezența substanțelor inerte (gaze inerte, solvent etc.). Rolul și acțiunea acestor factori s-au discutat în paragrafele precedente. Pe lîngă factorii amintiți, trebuie semnalat și factorul cinetic, viteza reacției urmărite. Chiar dacă randamentul unei reacții este foarte bun, ea nu prezintă interes, decît dacă se desfășoară cu o viteză convenabilă. Neatingerea conversiei dorite într-un proces, se poate datora fie unei viteze prea mici de transformare a reactanților, fie poziției echilibrului. Dacă poziția echilibrului este responsabilă de limitarea procesului chimic, atunci se poate acționa convenabil asupra parametrilor externi pentru deplasarea echilibrului într-o poziție mai favorabilă.

În cazul în care viteza de reacție este prea mică, s-ar putea accelera procesul printr-un catalizator specific. La modificarea parametrilor externi pentru deplasarea echilibrului, se ia în considerare și influența acestei modificări asupra vitezei de reacție. Dacă, de exemplu creșterea temperaturii influențează în sens favorabil deplasarea echilibrului pentru anumite reacții, această modificare favorizează evident și creșterea vitezei de reacție. Sînt reacții pentru care modificarea unui parametru are efecte opuse asupra parametrilor termodinamici și cinetici ai procesului, fiind necesară operația în condiții în care conversia de echilibru este redusă, din considerente cinetice (de exemplu, desfășurarea unor procese exoterme la temperaturi ridicate).

Conversia corespunzătoare unor anumite condiții de P, T și compoziție, tinde asimptotic, în timp, spre o valoare limită — conversia de echilibru. La viteze mari de reacție se ajunge în timp scurt aproape de această limită. Gradul de apropiere de limită este determinat de eficiența procedeului de transformare utilizat.

2. EXEMPLIFICAREA NOȚIUNII DE CONVERSIE DE ECHILIBRU

Noțiunea de conversie se poate exemplifica prin caracterizarea unei reacții simple, prin mărimi cunoscute și procedee de lucru deja prezentate cu scopul caracterizării altor mărimi.

Se consideră astfel reacția:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2'$$

În momentul inițial al reacției, în sistem există numai reactanții, reprezentați prin n_1^0 respectiv n_2^0 moli. La echilibru, în sistem coexistă $(n_1)_{eq}$ și $(n_2)_{eq}$ moli de reactant și $(n_1')_{eq}$ și $(n_2')_{eq}$ moli din produșii de reacție. În acord cu considerațiile anterioare (cap. XXVI),

$$-\frac{dn_i}{\nu_i} = d\lambda;\ n_i^0 - n_i = \nu_i \lambda;\ 0 \leqslant \lambda \leqslant 1$$

iar

$$(n_i)_{eq} = n_i^0 - \nu_i \lambda_{eq} \qquad \text{(XXIX, 2—1)}$$

reprezintă relația dintre reactanți și gradul de avansare al reacției la echilibru, λ_{eq}.

Pentru produșii de reacție sînt valabile ecuațiile:

$$\frac{dn_i'}{\nu_i'} = d\lambda;\ n_i' = \nu_i' \lambda \qquad \text{(XXIX, 2—2)}$$

La echilibru, relația dintre numărul de moli al produșilor de reacție și gradul de avansare al reacției este:

$$(n_i')_{eq} = \nu_i' \lambda_{eq} \qquad \text{(XXIX, 2—3)}$$

Pentru echilibrul propus rezultă astfel:

$$(n_1)_{eq} = n_1^0 - \nu_1 \lambda_{eq} \qquad \text{(XXIX, 2—4)}$$

$$(n_2)_{eq} = n_2^0 - \nu_2 \lambda_{eq} \qquad \text{(XXIX, 2—5)}$$

$$(n_1')_{eq} = \nu_1' \lambda_{eq} \qquad \text{(XXIX, 2—6)}$$

$$(n_2')_{eq} = \nu_2' \lambda_{eq} \qquad \text{(XXIX, 2—7)}$$

Suma numerelor de moli la echilibru este:

$$\Sigma(n_i)_{eq} = (n_1)_{eq} + (n_2)_{eq} + (n_1')_{eq} + (n_2')_{eq} = n_1^0 - \nu_1 \lambda_{eq} + n_2^0 - \nu_2 \lambda_{eq} + \nu_1' \lambda_{eq} + \nu_2' \lambda_{eq} = n_1^0 + n_2^0 + \Delta\nu \lambda_{eq}. \qquad \text{(XXIX, 2—8)}$$

Fracțiile molare ale componenților la echilibru sînt:

$$x_1 = \frac{(n_1)_{eq}}{\sum_4 (n_i)_{eq}} = \frac{n_1^0 - \nu_1 \lambda_{eq}}{n_1^0 + n_2^0 + \Delta\nu \lambda_{eq}} \qquad \text{(XXIX, 2—9)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$x_2 = \frac{(n_2)_{eq}}{\sum_4 (n_i)_{eq}} = \frac{n_2^0 - \nu_2\lambda_{eq}}{n_1^0 + n_2^0 + \Delta\nu\lambda_{eq}} \qquad \text{(XXIX, 2—10)}$$

$$x_1' = \frac{(n_1')_{eq}}{\sum_4 (n_i)_{eq}} = \frac{\nu_1'\lambda_{eq}}{n_1^0 + n_2^0 + \Delta\nu\lambda_{eq}} \qquad \text{(XXIX, 2—11)}$$

$$x_2' = \frac{(n_2')_{eq}}{\sum_4 (n_i)_{eq}} = \frac{\nu_2'\lambda_{eq}}{n_1^0 + n_2^0 + \Delta\nu\lambda_{eq}} \qquad \text{(XXIX, 2—12)}$$

În cazul particular al reacției propuse, constanta de echilibru este exprimată simplificat prin ecuația (XXIX, 2—13) în funcție de numerele de moli ale corpurilor din sistem. Ecuații de tipul (XXIX, 2—9) — (XXIX, 2—12) sînt necesare formulării constantelor de echilibru K_x, ale reacțiilor în care numărul speciilor reactante diferă de numărul produșilor de reacție :

$$K_x = \frac{(n_1')_{eq}^{\nu_1'}(n_2')_{eq}^{\nu_2'}}{(n_1)_{eq}^{\nu_1}(n_2)_{eq}^{\nu_2}} \qquad \text{(XXIX, 2—13)}$$

Substituind ecuațiile (XXIX, 2—4) — (XXIX, 2—7) în ultima ecuație, rezultă :

$$K_x = \frac{(\nu_1'\lambda_{eq})^{\nu_1'}(\nu_2'\lambda_{eq})^{\nu_2'}}{(n_1^0 - \nu_1\lambda_{eq})^{\nu_1}(n_2^0 - \nu_2\lambda_{eq})^{\nu_2}} \qquad \text{(XX1X, 2—14)}$$

Prelucrarea ultimei formule conduce la expresia :

$$K_x = \frac{\nu_1^{\nu_1'}\nu_2^{\nu_2'}\lambda_{eq}^{(\nu_1'+\nu_2')}}{n_1^{0\nu_1}n_2^{0\nu_2}\left\{1 - \lambda_{eq}\left(\frac{\nu_1^2}{n_1^0} + \frac{\nu_2^2}{n_2^0}\right) + \lambda_{eq}^2\left[\frac{\nu_1^2}{n_1^0}\frac{\nu_2^2}{n_2^0} + \frac{\nu_1^3(\nu_1 - 1)}{n_1^{02}} + \frac{\nu_2^3(\nu_2 - 1)}{n_2^{02}}\right]\right\}} \qquad \text{(XXIX, 2—15)}$$

Exemplu :

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Se dă $K_x = K_P = 1{,}39$ la 1 000 K și 1 atm ; $n_1^0 = 1$; $n_2^0 = 1$. Ecuația (XXIX, 2—15) particularizată pentru exemplul ales devine :

$$K = \frac{\lambda_{eq}^2}{1 - 2\lambda_{eq} + \lambda_{eq}^2} = 1{,}39$$

Ecuația se rezolvă în raport cu λ_{eq} obținîndu-se $\lambda_{eq} = 0{,}534$ (conversia la echilibru, în condițiile parametrilor dați este 53,4 %).

Concentrațiile la echilibru, pentru acest grad de transformare, sînt calculate după ecuațiile (XXIX, 2—1)

$$(n_1)_{eq} = 1 - 0{,}534 = 0{,}466 \qquad x_1 = \frac{0{,}466}{2} = 0{,}233$$

$$(n_2)_{eq} = 1 - 0{,}534 = 0{,}466 \qquad x_2 = \frac{0{,}466}{2} = 0{,}233$$

$$(n_1')_{eq} = 0{,}534 \qquad x_1' = \frac{0{,}534}{2} = 0{,}267$$

$$(n_2')_{eq} = 0{,}534 \qquad x_2' = \frac{0{,}534}{2} = 0{,}267$$

De la caz la caz, urmînd un raționament analog, se calculează conversia la echilibru în funcție de parametrii termodinamici ai sistemului. Dacă reacția de echilibru se desfășoară după schema:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_1' A_1'$$

constanta de echilibru se va formula în funcție de gradul de avansare al reacției prin expresia (XXIX, 2—9);

$$(n_1)_{eq} = n_1^0 - \nu_1\lambda_{eq}\,; \quad (n_2)_{eq} = n_2^0 - \nu_2\lambda_{eq}\,; \quad (n_1')_{eq} = \nu_1'\lambda_{eq}$$

$$\sum_3 (n_i)_{eq} = n_1^0 + n_2^0 + \lambda_{eq}(\nu_1' - \nu_1 - \nu_2)$$

$$K_x = \frac{(\nu_1'\lambda_{eq})^{\nu_1'}[n_1^0 + n_2^0 + \lambda_{eq}(\nu_1' - \nu_1 - \nu_2)^{\nu_1+\nu_2-\nu_1'}}{(n_1^0 - \nu_1\lambda_{eq})^{\nu_1}(n_2^0 - \nu_2\lambda_{eq})^{\nu_2}} \quad \text{(XXIX, 2—16)}$$

λ_{eq} se exprimă în funcție de K_x, rezolvîndu-se astfel, problema determinării conversiei la echilibru.

Exemplu:

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

Se dă: $K_x = 12{,}6$ (350°C, 300 atm) Reacție catalizată:

$$K_x = \frac{\lambda_{eq}(3 - 2\lambda_{eq})^2}{4(1 - \lambda_{eq})^3}$$

Rezultă $\lambda_{eq} = 0{,}667$ (conversia de echilibru, raportată la reactanți). Numerele de moli și fracțiile molare la echilibru au următoarele valori:

$(n_1)_{eq} = 1 - \lambda_{eq} = 0{,}333$; $(x_1)_{eq} \approx 0{,}200$ (CO)

$(n_2)_{eq} = 2(1 - \lambda_{eq}) = 0{,}667$; $(x_2)_{eq} \approx 0{,}400$ (H_2)

$(n_1')_{eq} = 0{,}667$; $(x_1')_{eq} \approx 0{,}400$ (CH_3OH)

$\sum_3 (n_i)_{eq} = 1{,}667.$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXX

ECHILIBRUL CHIMIC ÎN GAZE PERFECTE DIN DATE STATISTICE

1. FORMULAREA STATISTICĂ A CONSTANTEI DE ECHILIBRU

S-a stabilit că pentru o reacție la echilibru, în condiții standard, este valabilă ecuația:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

În cazul particular al echilibrului în sisteme perfecte,

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i' G_i^{0\prime} - \sum_i \nu_i G_i^0 \qquad \text{(XXX, 1—1)}$$

Calculul statistic al variației stoechiometrice de energie liberă, asociată unei reacții, presupune raportarea energiilor libere ale tuturor corpurilor din sistem la un nivel comun de zero, arbitrar ales, cu scopul realizării unui bilanț corect între energiile reactanților și ale produșilor de reacție.

În tratările anterioare s-a adoptat convenția de a se lua ca energie de zero, pentru fiecare specie moleculară, energia sa reală de zero, fără să se aleagă un reper unic de referință. Energia de zero a unei molecule, în sens strict, este reprezentată de nivelul său energetic cel mai coborît, corespunzător temperaturii de 0 K, pentru care numerele cuantice — implicit energiile asociate diferitelor tipuri de mișcări ale atomilor și moleculelor — sînt egale cu zero [1,2,3]. Schimbarea energiei de zero a moleculelor, ca energie de referință, cu o energie de zero comună, ε_i, stabilită arbitrar, corespunzătoare unui nivel energetic oarecare, i, are ca efect modificarea expresiilor statistice ale unor funcții termodinamice, cu excepția entropiei și a capacității calorifice.

Figura XXX—1 relevă intuitiv diferențele dintre energia de zero a fiecărei specii moleculare considerate și energia de referință, ε_i. Alegerea energiei de zero pentru evaluarea funcției de partiție introduce un termen adițional în expresia energiei totale:

$$E = E_0 + E_i \qquad \text{(XXX, 1—2)}$$

---

[1] G. S. Rushbrooke, „Introduction to Statistical Mechanics", Clarendon Press, Oxford, 1964.
[2] S. Glasstone, „Theoretical Chemistry", McMillan, London, 1949.
[3] A. Münster, „Statistische Thermodynamik", Springer Verlag, Berlin, 1956.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În aceste condiții, funcția de partiție este:

$$Z_{E_0} = \Sigma g_i e^{-(E_0+E_i)/RT} = (\Sigma g_i e^{-E_i/RT}) e^{-E_0/RT}$$

sau

$$Z_{E_0} = Z e^{-E_0/RT} \qquad \text{(XXX, 1—3)}$$

în care E_0 este schimbarea intervenită în energia de zero per moleculă-gram. Funcția de partiție definită de ecuația (XXX, 1—3) este egală cu

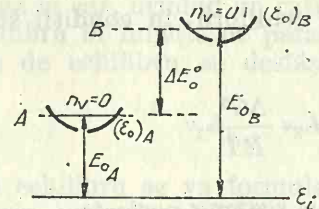


Fig. XXX—1. — Schimbarea energiei de zero a moleculelor, în raport cu o energie de zero stabilită arbitrar.

$(\varepsilon_0)_A$ - nivelul de zero al speciei moleculare A
$(\varepsilon_0)_B$ - nivelul de zero al speciei moleculare B
E_i - energia de zero arbitrară
n_V - număr cuantic de vibrație

suma de stare a moleculei în starea energetică E_i, multiplicată cu factorul Boltzmann. Logaritmînd ultima ecuație, se obține:

$$\ln Z_{E_0} = \ln Z - \frac{E_0}{RT}, \qquad \text{(XXX, 1—4)}$$

iar variația logaritmului cu temperatura este:

$$\left(\frac{\partial \ln Z_{E_0}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + \frac{E_0}{RT^2} \qquad \text{(XXX, 1—5)}$$

Ecuația statistică a potențialului termodinamic Gibbs, exprimată în raport cu nivelul real de zero al moleculei, se reformulează față de nivelul energetic arbitrar, obținîndu-se:

$$G = -RT \ln \frac{Z_{E_0}}{N} \qquad \text{(XXX, 1—6)}$$

Ținînd seama de ecuația (XXX, 1—3), rezultă:

$$G = -RT \ln \frac{Z}{N} + E_0 \qquad \text{(XXX, 1—7)}$$

BCU ASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Entalpia liberă standard este:

$$G^0 = -RT \ln \frac{Z^0}{N} + E_0^0 \qquad \text{(XXX, 1—8)}$$

unde Z^0 este funcţia de partiţie în stare standard, fiind vorba de gazul ideal la presiunea de o atmosferă. Condiţiile standard implică modificarea formulării funcţiilor de partiţie. Pentru gaze alegerea stării standard nu afectează contribuţiile gradelor de libertate interne la funcţia totală de partiţie, acestea fiind independente de presiunea şi volumul sistemului. Singura contribuţie modificată este translaţia:

$$Z_{tr}^0 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} RT \qquad \text{(XXX, 1—9)}$$

$P = 1$ atm; R se exprimă în acest caz în $cm^3 \cdot atm \cdot grd^{-1}$.

Se poate considera în locul standardului $P = 1$ atm — consacrat dealtfel gazelor — o altă stare de referinţă, definită în raport cu gazul ideal cu concentraţia unitate. O formă ipotetică a unei asemenea concentraţii poate fi considerată concentraţia de 1 mol/cm^3. Şi acest standard afectează numai partea de translaţie a funcţiei de partiţie:

$$Z_{tr}^0 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}; \quad V = 1\ (cm^3 \cdot mol^{-1}) \qquad \text{(XXX, 1—10)}$$

Dacă se înlocuiesc în ecuaţia (XXX, 1—1) entalpiile libere formulate prin ecuaţia (XXX, 1—8), se obţine:

$$\Delta G_{T,P}^0 = -RT \left(\sum_i \nu_i' \ln \frac{Z_i^{0\prime}}{N} - \sum_i \nu_i \ln \frac{Z_i^0}{N} \right) + \Delta E_0^0 \qquad \text{(XXX, 1—11)}$$

Substituţia acestei relaţii în ecuaţia $\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT}$, conduce la:

$$\ln K = \ln \frac{\prod_i \left(\frac{Z_i^{0\prime}}{N} \right)^{\nu_i'}}{\prod_i \left(\frac{Z_i^0}{N} \right)^{\nu_i}} - \frac{\Delta E_0^0}{RT} \qquad \text{(XXX, 1—12)}$$

sau

$$K = \frac{\prod_i \left(\frac{Z_i^{0\prime}}{N} \right)^{\nu_i'}}{\prod_i \left(\frac{Z_i^0}{N} \right)^{\nu_i}} \exp \left(-\frac{\Delta E_0^0}{RT} \right) \qquad \text{(XXX, 1—13)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde ΔE_0^0 reprezintă diferența dintre energiile de zero ale produșilor de reacție și ale reactanților:

$$\Delta E_0^0 = \sum_i \nu_i' E_{0i}' - \sum_i \nu_i E_{0i} \qquad (XXX, 1-14)$$

2. CALCULUL UNOR CONSTANTE DE ECHILIBRU PENTRU REACȚII CU SPECII MOLECULARE SIMPLE

Posibilitățile de aplicare ale relației (XXX, 1—13) se pot exemplifica prin evaluarea constantelor de echilibru ale cîtorva reacții, la care participă specii moleculare simple, bine caracterizate atît spectral cît și pe căi experimentale directe. De exemplu, pentru reacția în fază de gaz:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

valoarea tabelată a constantei de echilibru la 1 500 K este 0,37.

Expresia constantei de echilibru, conform relației (XXX, 1—13) este:

$$K_{1500K} = \frac{Z^0_{CO_2} \cdot Z^0_{H_2}}{Z^0_{CO} \cdot Z^0_{H_2O}} e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}}$$

sau, evidențiind structura funcțiilor de partiție, Z^0:

$$K_{1500K} = \left(\frac{M_{CO_2} M_{H_2}}{M_{CO} \cdot M_{H_2O}}\right)^{3/2} \frac{I_{CO_2} I_{H_2}}{I_{CO}(I_A I_B I_C)_{H_2O}^{1/2}} \cdot \frac{\sigma_{CO}\,\sigma_{H_2O}}{\sigma_{CO_2}\,\sigma_{H_2}} \cdot \frac{h}{(2\pi)^{3/2}(kT)^{1/2}} \cdot$$

$$\cdot \frac{\prod_s (1 - e^{-\frac{hc\omega_{i',s'}}{kT}})^{-\nu_i}}{\prod_{s'} (1 - e^{-\frac{hc\omega_{i,s}}{kT}})^{+\nu_i'}} \cdot e^{-\Delta E_0^0/RT}$$

Datele spectrale și de reacție necesare calculului sînt redate în tabloul XXX—1, după Herzberg [1].

În acest stadiu nu se poate calcula valoarea propriu-zisă a constantei, ci numai coeficientul factorului care conține mărimea ΔE_0^0.

Urmează: $K_{1500K} = 0{,}0147 \cdot e^{-\Delta E_0^0/RT}$

Un alt exemplu caracterizează particularitățile echilibrului de disociere a moleculei de fluor.

[1] G. Herzberg, „Molecular Spectra and Molecular Structure", vol. I „Spectra of Diatomic Molecules", vol. II „Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules". I. Van Nostrand Comp. Inc., Princeton, N. Y., 1950.

Constanta reacției de disociere K_p, la 900 K și 1 atm, este $1{,}188 \cdot 10^{-3}$, pentru presiunea exprimată în atmosfere. La această temperatură, atomii de fluor se găsesc și în stări excitate electronic, descrise spectral prin termenii $^2P_{3/2}$ și $^2P_{1/2}$.

TABLOUL XXX—1

Date structurale ale unor specii moleculare

Specia	M u.a.m.	$I_A(I) \cdot 10^{39}$ g · cm²	$I_B \cdot 10^{39}$ g · cm²	$I_C \cdot 10^{39}$, g · cm²	σ	ω_{is}, cm⁻¹
CO_2	44	7,167			2	1320 668×2 2350
H_2	2,016	0,0459			2	4405
CO	28	1,448			1	2168
H_2O	18	0,1024	0,1920	0,2947		3652 1595 3756

Cu aceste precizări, relația (XXX, 1—13) aplicată echilibrului

$$F_2 \rightleftharpoons 2F$$

ia forma:

$$K_{900K,\ 1\ atm} = \frac{1}{N} \cdot \frac{(Z_F^0)^2}{Z_{F_2}^0} e^{-\Delta E_0^0/RT} = \frac{1}{N} \cdot \frac{(Z_F^0)_{tr}^2 \cdot (Z_F^0)_{el}^2}{(Z_{F_2}^0)_{tr}(Z_{F_2}^0)_{rot}(Z_{F_2}^0)_v} \cdot e^{-\Delta E_0^0/RT}$$

sau,

$$K_{900,1\ atm} = \frac{k^{1/2} T^{1/2}}{2^{3/2} \pi^{1/2} N^{5/2} h} \cdot \left(\frac{M_F^2}{M_{F_2}}\right)^{3/2} \cdot V \sigma_{F_2} \cdot$$

$$\cdot \frac{1}{I_{F_2}} (1 - e^{-\frac{hc\omega_F}{kT}}) ((g_F^0)_{el} + (g_F')_{el} e^{-\frac{hc\omega_{F_2}}{kT}})^2 e^{-\frac{\Delta E_0^0}{kT}}$$

Tabloul XXX—2 conține datele spectrale ale speciilor din sistem.

TABLOUL XXX—2

Date spectrale ale fluorului (atom și moleculă)

Specie	M u.a.m.	l_{F-F} Å	ω^v cm⁻¹	ω^{el} cm⁻¹	$I \cdot 10^{39}$ g . cm²	g_{el}^0	g_{el}'
F	18,99			404		4	2
F_2	37,98	1,418	892		3.1698		

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mărimile I, g_{el}^0 și g'_{el} au fost evaluate astfel:

$$I_{F_2} = \frac{m_F}{2}(l_{F-F})^2$$

$$g_{el} = 2j + 1; \quad j = l + s, \ldots l - s$$

Deci, în starea $^2P_{3/2}$, $l = 1$, $s = \frac{1}{2}$, $j = \frac{3}{2}$ iar $g_{el}^0 = 4$,

iar în starea $^2P_{1/2}$, $l = 1$, $s = \frac{1}{2}$, $j = l - s = \frac{1}{2}$ și $g'_{el} = 2$.

Constanta de echilibru devine:

$$K_{900K,\,1atm} = 9{,}95 \cdot 10^5 \cdot e^{-\Delta E_0^0/RT}$$

În condițiile unei reacții de echilibru la care participă specii cuantice, este recomandabilă utilizarea expresiilor cuantice ale funcțiilor de partiție la valorificarea constantelor de echilibru. În acest scop se va evalua constanta de echilibru a reacției:

$$H_2 \rightleftharpoons 2H$$

la 1 000 K. Valoarea de referință a constantei K este $5{,}216 \cdot 10^{-18}$

$$K = \frac{1}{N}\frac{Z_H^{02}}{Z_{H_2}^0} e^{-\Delta E_0^0/RT} = \frac{\left(\frac{2\pi M_H kT}{Nh^2}\right)^3}{N\left(\frac{2\pi M_{H_2} kT}{Nh^2}\right)^{3/2}} V \frac{(Z_{el} \cdot Z_n)_H^2}{(Z_{int})_{H_2}} e^{-\Delta E_0^0/RT}$$

$$K = \frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3 N^{5/2}} T^3 \frac{M_H^3}{M_{H_2}^{3/2}} \cdot \frac{(Z_{el} \cdot Z_n)_H^2}{(Z_{int})_{H_2}} e^{-\Delta E_0^0/RT}$$

În calculul funcției interne de partiție a moleculei de hidrogen se are în vedere că funcția totală de undă trebuie să fie asimetrică, astfel că se vor combina corespunzător funcțiile de partiție de rotație și nucleară:

$$(Z_{int})_{H_2} = \sum_{n_v=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2} g_n(g_n + 1) \sum_{j=1,3,5\ldots}^{\infty} (2j + 1) e^{-\frac{\varepsilon_{v,r}}{kT}} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} g_n(g_n - 1) \sum_{j=0,2,4,6\ldots}^{\infty} (2j + 1) e^{-\frac{\varepsilon_{v,r}}{kT}} \right\}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde, după Giauque[1]:

$$\varepsilon_{v,rot} = \varepsilon_v + B_v\left(j+\frac{1}{2}\right)^2 - D_v\left(j+\frac{1}{2}\right)^4 + H_v\left(j+\frac{1}{2}\right)^6$$

$$D_v = 0{,}0465 - 0{,}00135\left(n_v+\frac{1}{2}\right)$$

$$H_v = 5{,}18\cdot 10^{-5}\ \text{cm}^{-1}$$

Pe baza acestor expresii se alcătuiește tabloul de date necesare calculului funcției interne de partiție (tabloul XXX—3), obținîndu-se $Z_{int} = 24{,}082197$.

TABLOUL XXX—3

Date spectrale ale hidrogenului (atom și moleculă)

Specia	M (u.a.m.)	n_v	ε_v (cm^{-1})	B_v (cm^{-1})	D_v (cm^{-1})	H_v (cm^{-1})	g_n
H	1,008	...					2
H_2	2,016	0	0	59,351	0,045825	$5{,}18\cdot 10^{-5}$	2
		1	4 161,96	56,401	0,04475		
		2	8 083	53,630	0,043125		
		3	11 778,5	50,834	0,041775		
		4	15 247,5	40,008	0,040125		

Valoarea nu este suficient de exactă, deoarece în sumă nu au fost luați în considerare decît termenii pînă la:

$$j = 11, \qquad \text{pentru } n_v = 0$$

și

$$j = 7, \qquad \text{pentru } n_v = 1$$

Cu aceste rezultate, constanta de echilibru a reacției menționate devine:

$$K_{1000\,\text{K},\,1\,\text{atm}} = 1{,}8349124\cdot 10^5\cdot e^{-\Delta E_0^0/RT}$$

Valoarea de comparație, tot de proveniență statistică (tabele JANAFF) este $5{,}21\cdot 10^{-18}$. Ea va fi regăsită, după evaluarea exponențialei (XXX, 3).

[1] W. F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 4817 (1930).

BCU ASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. METODE DE EVALUARE ALE MĂRIMII ΔE_0^0

Pentru cazul unui echilibru simplu $A \rightleftharpoons B$, se redă grafic semnificaţia mărimii ΔE_0^0, în figura XXX—1. Această mărime se poate obţine pe mai multe căi:

a) Din corelaţia entalpiei cu energia internă a unui sistem. În condiţii standard:

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 + \Delta \nu RT, \qquad (XXX, 3-1)$$

iar la $T = 0\,K$,

$$\Delta H_0^0 = \Delta E_0^0 \qquad (XXX, 3-2)$$

Dacă se cunoaşte căldura de reacţie standard la presiune constantă, ΔH^0 şi dacă se dispune de dependenţa $C_{P_i} = C_{P_i}(T)$ în intervalul de temperaturi precizat în limitele integralei din ecuaţia (XXX, 3—3), se calculează ΔH_0^0:

$$\Delta E_0^0 = \Delta H_0^0 = \Delta H^0 - \int_0^T \Delta C_P \mathrm{d}T, \qquad (XXX, 3-3)$$

Valorile mărimii ΔH_0^0 obţinute prin această metodă se găsesc tabelate pentru cîteva specii în diverse colecţii de date termice.

Vom utiliza metoda pentru estimarea termenului ΔE_0^0 al reacţiei $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, folosind datele extrase din „Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties", editate de F. D. Rossini (ediţia 1961).

TABLOUL XXX—4

Călduri de formare standard ale unor molecule

Specie	CO_2	H_2	CO	H_2O
ΔH_f^0, kcal · mol^{-1}	—93,9686	0	—27,2019	—57,107

Cu aceste date:

$$\Delta E_0^0 = \Delta H_0^0 = (\Delta H_f^0)_{CO_2} + (\Delta H_f^0)_{H_2} - (\Delta H_f^0)_{CO} - (\Delta H_f^0)_{H_2O} =$$

$$= -9{,}6596 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Valoarea constantei de echilibru devine:

$$K_{1500K} = 0{,}0147\ e^{9659{,}6/1{,}987.1500} = 0{,}37$$

în concordanţă foarte bună cu valoarea tabelată.

b) În lipsa datelor de capacităţi calorifice, ΔE_0^0 poate fi calculat statistic. Energia internă în raport cu nivelul real de zero este:

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{E_0}}{\partial T} \right)_V \qquad (XXX, 3-4)$$

BCU VSI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

iar în raport cu nivelul de zero arbitrar, în virtutea ecuației (XXX, 1—5) este :

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + E_0 \qquad (XXX, 3—5)$$

În condiții standard, rezultă :

$$E^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z^0}{\partial T}\right)_V + E_0^0 \qquad (XXX, 3—6)$$

sau

$$E_0 - E_0^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z^0}{\partial T}\right)_V \qquad (XXX, 3—7)$$

Considerînd ecuația : $H^0 = E^0 + RT$
sau

$$H^0 - E_0^0 = E^0 - E_0^0 + RT \qquad (XXX, 3—8)$$

se înlocuiește diferența $(E^0 - E_0^0)$ cu echivalentul său din ecuația (XXX, 3—8) și se obține :

$$H^0 - E_0^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z^0}{\partial T}\right) + RT \qquad (XXX, 3—9)$$

sau

$$H^0 - E_0^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z^0}{\partial T}\right)_P \qquad (XXX, 3—10)$$

Diferențele $H^0 - E_0^0$, calculate statistic, sînt tabelate pentru diferite substanțe, iar pentru o reacție ele devin :

$$\Delta(H^0 - E_0^0) = \Delta H^0 - \Delta E_0^0 \qquad (XXX, 3—11)$$

$$\Delta E_0^0 = \Delta H^0 - \Delta(H^0 - E_0^0) \qquad (XXX, 3—12)$$

Valorile mărimilor conținute în membrul doi al ultimei ecuații sînt direct accesibile : ΔH^0 se poate măsura calorimetric, iar al doilea termen se calculează din date statistice.

Pentru a ilustra eficiența acestei aproximații, vom evalua cu ajutorul ei termenul ΔE_0^0 tot pentru reacția $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, deoarece pentru această reacție există date de referință în literatură.

Din relația (XXX, 3—9) rezultă :

$$E_0^0 = H^0 - RT - RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z^0}{\partial T}\right)_V$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și

$$AE_0^0 = \sum_i \nu_i' E_{0i}^{0'} - \sum_i \nu_i E_{0i}^0 =$$

$$= \Delta H^0 - \Delta\nu \cdot RT - RT^2 \Delta \left(\frac{\partial \ln Z_i^0}{\partial T} \right)_V$$

Dacă ΔH^0 se ia la o temperatură moderată (foarte convenabilă fiind 298 K), în formularea lui Z^0 se poate neglija contribuția vibrației.

Calculul este sumarizat în tabloul XXX—5, în care ΔH^0 este calculat la 298 K.

$$\Delta E_0^0 = \Delta H_{298}^0 + 0{,}5 \cdot RT = -9\,838{,}4 + 298 = -9\,540{,}4 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cu această valoare pentru ΔE_0^0, constanta de echilibru a reacției devine :

$$K_{1\,500\text{K},\,1\text{atm}} = 0{,}0147 \cdot e^{\frac{9540{,}4}{1{,}987 \cdot 1\,500}} = 0{,}361$$

Putem deci, considera aproximația drept suficient de bună.

TABLOUL XXX—5

Date statistice și termice pentru cîteva molecule

Specia	CO_2	H_2	CO	H_2O	Δ
$\frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial T}$	$\frac{5}{2} \cdot \frac{1}{T}$	$\frac{5}{2} \cdot \frac{1}{T}$	$\frac{5}{2} \cdot \frac{1}{T}$	$3 \cdot \frac{1}{T}$	$-0{,}5 \cdot \frac{1}{T}$
ΔH_f^0 kcal · mol^{-1}	—94,052	0	—26,4157	—57,7979	—9,8384
ν_i	1	1	1	1	0

c) ΔE_0^0 se poate obține și din călduri de disociere.

De exemplu pentru reacția :

$$A_2 + B_2 = 2AB \qquad \Delta E_0^0$$

se apelează la căldurile de disociere ale reacțiilor :

(1) $A_2 = 2A$ D_1

(2) $B_2 = 2B$ D_2

(3) $AB = A + B$ D_3

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Aplicînd legea Hess ansamblului de reacţii şi implicit energiilor de disociere asociate acestora, se regăseşte ecuaţia iniţială precum şi energia corespunzătoare, ΔE_0^0 :

$$\Delta E_0^0 = D_1 + D_2 - 2D_3$$

Se va evalua prin această metodă mărimea ΔE_0^0 pentru echilibrele de disociere ale fluorului şi hidrogenului.

Pentru reacţia $F_2 \rightleftharpoons 2F$, rezultă din relaţia precedentă :

$$\Delta E_0^0 = D_{F_2} - 2D_F = D_{F_2}$$

Energia de disociere a F_2 sau energia de legătură ε_{F-F} se determină spectral şi se găseşte tabelată [1].

$$D_{F_2} = 154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Constanta de echilibru a reacţiei este :

$$K_{900K,\,1atm} = 9{,}95 \cdot 10^5 \, e^{-\frac{154\,000}{8{,}314 \cdot 900}} = 1{,}15 \cdot 10^{-3}$$

Se regăseşte astfel valoarea tabelată.

Aceeaşi situaţie pentru reacţia : $H_2 \rightleftharpoons 2H$

$$\Delta E_0^0 = D_{H_2} = 431{,}952 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Deci,

$$K_{1\,000K,\,1\,atm} = 1{,}8349124.10^5 \, e^{-\frac{431952}{8{,}314.1000}} = 5{,}01 \cdot 10^{-18}$$

Date comparative privind gradul de disociere al hidrogenului obţinut de diferiţi experimentatori faţă de cel calculat, sînt conţinute în tabloul XXX—6.

TABLOUL XXX—6

Gradul de disociere al hidrogenului

T, K	% Disociere			
	calculat	Date experimentale după:		
		Langmuir	Soho	Edgar
2 000	0,086 ± 0,011	0,17	1	0,63
3 000	8,1	7,2	46	26
3 500	29,7	21	85	—
4 000	63,3	—	96	—
5 000	95,7	—	100	—

[1] „Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" Part I, Tables, Ed. F. D. Rossini et. al. N. B. S. Circular 500, Part I, 1961.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Avînd în vedere discrepanța mare dintre valorile extrase din date experimentale, este recomandabilă valoarea calculată statistic [1].

4. CONSTANTA DE ECHILIBRU ÎN REACȚII IZOMOLECULARE

Dacă în cursul unei reacții chimice nu se înregistrează nici o variație în numărul de molecule, se poate deduce o expresie simplă pentru constanta de echilibru, în special în cazul moleculelor biatomice.

Astfel, pentru reacția

$$\underset{1}{AB} + \underset{2}{CD} \rightleftharpoons \underset{3}{AC} + \underset{4}{BD}$$

constanta de echilibru este :

$$K = \frac{(Z_3^0/N)(Z_4^0/N)}{(Z_1^0/N)(Z_2^0/N)} e^{-\Delta E_0^0/RT} \qquad \text{(XXX, 4—1)}$$

Fiind vorba de o reacție izomoleculară,

$$K = \frac{Z_3^0 \cdot Z_4^0}{Z_1^0 \cdot Z_2^0} e^{-\Delta E_0^0/RT} \qquad \text{(XXX, 4—1')}$$

Dacă factorul de spin și tranzițiile electronice sînt neglijate, se scrie :

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_v \qquad \text{(XXX, 4—2)}$$

Funcțiile de partiție standard pot fi scrise prescurtat :

$$Z_{tr}^0 = aM^{3/2}, \qquad \text{(XXX, 4—3)}$$

unde a reprezintă o constantă în condiții date de temperatură și volum, iar M este greutatea moleculară a corpului considerat :

$$Z_r^0 = b\frac{I}{\sigma} \qquad \text{(XXX, 4—4)}$$

b este o constantă independentă de natura corpului, la o temperatură stabilită.

Presupunînd că pentru frecvențe mari de vibrație ale atomilor din moleculă și la temperaturi relativ scăzute, funcția de partiție de vibrație este egală cu unitatea, funcția globală de partiție a unei molecule este, în condiții standard :

$$Z^0 = a\,bM^{3/2} \cdot I/\sigma \qquad \text{(XXX, 4—5)}$$

[1] M. Dole, „Introduction to Statistical Thermodynamics", Prentice—Hall, N. Y., 1954.

În aceste condiții, constanta de echilibru a reacției izomoleculare date este :

$$K = \left(\frac{M_3 M_4}{M_1 M_2}\right)^{3/2} \frac{I_3 I_4}{I_1 I_2} \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3 \sigma_4} e^{-\Delta E_0^0/RT} \qquad \text{(XXX, 4—6)}$$

În cazul particular, în care speciile 1, 2, 3 și 4 își modifică, prin reacție, mai mult simetria față de rotație, decît celelalte caracteristici moleculare, constanta de echilibru devine aproximativ egală cu produsul factorilor σ :

$$K \approx \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3 \sigma_4} \qquad \text{(XXX, 4—7)}$$

Pentru susținerea acestei observații se calculează prin relația exactă (XXX, 4—6) și prin cea aproximativă (XXX, 4—7) constanta de echilibru, pentru reacția :

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$$

Se lucrează la 500 K și 1 atm. condiții în care vibrația atomilor în moleculă se poate considera încă inactivă.

Datele necesare calculului sînt cuprinse în tabloul XXX—7 [1].

$$\Delta E_0^0 = D_{H_2} + D_{D_2} - 2D_{HD} = 0{,}007 \text{ eV} = 675 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cu aplicarea relației (XXX, 4—6) rezultă :

$$K = \left(\frac{3{,}022^2}{2{,}015 \cdot 4{,}028}\right)^{3/2} \cdot \frac{0{,}062844^2}{0{,}047 \cdot 0{,}094193} \cdot \frac{2.2}{1.1} \cdot e^{-675{,}4/8{,}314.500} = 3{,}621$$

TABLOUL XXX—7

Mărimi structurale ale unor specii moleculare

Specia	M, u.a.m.	$I \cdot 10^{39}$ g · cm^2,	σ	D, eV
H_2	2,015	0,047	2	4,476
D_2	4,028	0,09419	2	4,553
HD	3,022	0,062844	1	4,511

Lucrînd cu relația aproximativă (XXX, 4—7), se obține :

$$K = 4$$

Urmează că pentru acest echilibru, contribuția majoră la valoarea constantei se datorește modificării simetriei de rotație.

[1] M. H. Everdell, „Statistical Mechanics and its Chemical Applications", Acad. Press, London, 1975.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

5. ECHILIBRE DE SCHIMB IZOTOPIC

Chiar pentru reacţii relativ simple, finalizarea calculelor statistice pentru obţinerea constantelor de echilibru, întîmpină un oarecare grad de dificultate. Deosebit de bine se pretează la calcule statistice echilibrele de schimb izotopic, avînd în vedere că pentru obţinerea constantelor de echilibru sînt necesare numai numerele de simetrie şi frecvenţele fundamentale de vibraţie ale moleculelor izotopice. În reacţiile de schimb izotopic nu se înregistrează variaţii în numerele de moli. Metodele de studiu statistic ale acestei categorii de reacţii au fost iniţiate de Urey şi Greiff şi perfecţionate de Bigeleisen, Mayer ş.a. [1].

Iată cîteva reacţii din această categorie :

$$D_2 + 2HCl = H_2 + 2DCl$$

$$H_2\,{}^{16}O + D_2\,{}^{18}O = D_2\,{}^{16}O + H_2\,{}^{18}O$$

$$2H_2\,{}^{18}O + C^{16}O_2 = 2H_2\,{}^{16}O + C\,{}^{18}O_2$$

$$H^{35}Cl + D^{37}Cl = D^{35}Cl + H^{37}Cl$$

În asemenea cazuri este avantajos să se evalueze, pentru aceeaşi specie moleculară, rapoartele funcţiilor de partiţie dintre formele izotopice, eliminîndu-se astfel constantele comune. Pentru simplificare, se notează mărimile care se referă la izotopul greu cu indicele 2, iar cele ale izotopului uşor, cu indicele 1. Astfel :

$$\frac{Z_2^0}{Z_1^0} = \frac{Z_{tr,2}^0}{Z_{tr,1}^0} \cdot \frac{Z_{rot,2}}{Z_{rot,1}} \cdot \frac{Z_{v,2}}{Z_{v,1}} \qquad \text{(XXX, 5—1)}$$

Dar :

$$\frac{Z_{tr,2}^0}{Z_{tr,1}^0} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \qquad \text{(XXX, 5—2)}$$

Pentru molecule liniare :

$$\frac{Z_{rot,2}}{Z_{rot,1}} = \frac{I_2}{I_1} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \qquad \text{(XXX, 5—3)}$$

În cazul moleculelor neliniare intervin cîte trei momente de inerţie pentru fiecare moleculă :

$$\frac{Z_{rot,2}}{Z_{rot,1}} = \left(\frac{I_{1,2}\, I_{2,2}\, I_{3,2}}{I_{1,1}\, I_{2,1}\, I_{3,1}}\right)^{1/2} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \qquad \text{(XXX, 5—4)}$$

$$\frac{Z_{v,2}}{Z_{v,1}} = \frac{\prod_i (1 - e^{-(h\nu_i)_1/kT})}{\prod_i (1 - e^{-(h\nu_i)_2/kT})} \qquad \text{(XXX, 5—5)}$$

[1] A. Rock, op. cit.

Combinînd ecuațiile date, ecuația (XXX, 5—1) ia următoarea formă, pentru molecule liniare :

$$\frac{Z_2^0}{Z_1^0} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \frac{I_2 \sigma_1}{I_1 \sigma_2} \frac{\prod_i (1 - e^{-(h\nu_i)_1/kT})}{\prod_i (1 - e^{-(h\nu_i)_2/kT})} \qquad \text{(XXX, 5—6)}$$

În cazul moleculelor neliniare se obține :

$$\frac{Z_2^0}{Z_1^0} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/2} \frac{I_{1,2} I_{2,2} I_{3,2}}{I_{1,1} I_{2,1} I_{3,1}} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \frac{\prod_i (1 - e^{-(h\nu_i)_1/kT})}{\prod_i (1 - e^{-(h\nu_i)_2/kT})} \qquad \text{(XXX, 5—7)}$$

Lungimea legăturilor și unghiurile dintre ele sînt de obicei neafectate în substituțiile izotopice, astfel că se simplifică mult raportul momentelor de inerție. Ca exemplu se consideră $^{18}O_2$ și $^{16}O_2$, pentru care :

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\mu_2 r_2^2}{\mu_1 r_1^2} = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{m_{18}^2/2m_{18}}{m_{16}^2/2m_{16}} = \frac{m_{18}}{m_{16}} = \frac{18{,}005}{16{,}000}$$

Rezultatul este același pentru $C^{18}O_2$ și $C^{16}O_2$. Pentru moleculele neliniare rezultatele sînt mai complicate și calculele raportului momentelor de inerție impun cunoașterea unghiurilor de legătură. Se poate urma însă o altă metodă pentru reacțiile de schimb izotopic, aplicînd legea produsului după Teller și Redlich, care leagă raportul produselor frecvențelor pentru moleculele de izotopi cu raportul produselor maselor atomice și momentele de inerție. Notînd $h\nu_i/kT = u_i$ și aplicînd legea menționată, se obține :

$$\prod_i \frac{u_{i2}}{u_{i1}} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \frac{I_{1,2} I_{2,2} I_{3,2}}{I_{1,1} I_{2,1} I_{3,1}} \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3n/2} \qquad \text{(XXX, 5—8)}$$

unde m_1 și m_2 sînt masele atomice ale izotopilor, iar n este numărul atomilor de izotopi schimbați. Pentru o moleculă biatomică legea produsului ia forma :

$$\frac{u_2}{u_1} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3n/2} \qquad \text{(XXX, 5—9)}$$

Substituind ecuația (XXX, 5—8) în ecuația (XXX, 5—7) și (XXX, 5—9) în (XXX, 5—6) se obține în fiecare caz :

$$\frac{Z_2^0}{Z_1^0} \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3n/2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \prod_i \frac{u_{i2}}{u_{i1}} \left(\frac{1 - e^{-u_{i1}}}{1 - e^{-u_{i2}}}\right) \qquad \text{(XXX, 5—10)}$$

Constanta de echilibru a unei reacții de schimb izotopic se poate astfel calcula în funcție de numerele de simetrie ale moleculei și de frecvențele

de vibrație fundamentale. Valorile rapoartelor funcțiilor de partiție au fost tabelate pentru un număr mare de specii izotopice.

Dacă în relația (XXX, 5—10) se introduce și termenul de vibrație, se obține :

$$\frac{Z_2^0}{Z_1^0}\left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3n/2}=\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\prod_i \frac{u_{i2}}{u_{i1}}\cdot\frac{1-e^{-u_{i1}}}{1-e^{-u_{i2}}}\cdot\frac{e^{-\frac{1}{2}u_{i,2}}}{e^{-\frac{1}{2}u_{i,1}}} \qquad \text{(XXX, 5—11)}$$

Temperaturile caracteristice de vibrație ale moleculelor cu specii izotopice diferite, sînt foarte apropiate, astfel că exponențialele din relația (XXX, 5—10) pot fi dezvoltate în serie și astfel întregul termen poate fi exprimat cu funcțiile lui Bigeleisen și Mayer[1] tabelate pentru un domeniu mare de valori ale argumentului.

Se notează :

$$\frac{Z_2^0}{Z_1^0}\left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3n/2}=\frac{f_2^0}{f_1^0} \qquad \text{(XXX, 5—12)} \qquad \text{și } \Delta u_i = u_{i,1} - u_{i,2} \qquad \text{(XXX, 5—13)}$$

Urmează :

$$\frac{f_2^0}{f_1^0}=\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\prod_i \frac{u_{i,2}}{u_{i,1}}\cdot\frac{1-e^{-u_{i,1}}}{1-e^{-u_{i,2}}}\cdot\frac{e^{-\frac{1}{2}u_{i,2}}}{e^{-\frac{1}{2}u_{i,1}}}=$$

$$=\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\prod_i \frac{u_{i,2}}{u_{i,2}+\Delta u_i}\cdot\frac{e^{-\frac{1}{2}u_{i,2}}}{e^{-\frac{1}{2}(u_{i,2}+\Delta u_i)}}\cdot\frac{1-e^{-(u_{i,2}+\Delta u_i)}}{1-e^{-u_{i,2}}}=$$

$$=\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\prod_i \frac{1}{1+\dfrac{\Delta u_i}{u_{i,2}}}e^{-\frac{1}{2}\Delta u_i}\cdot\frac{e^{-u_{i,2}}(e^{u_{i,2}}-e^{-\Delta u_i})}{1-e^{-u_{i,2}}}=$$

$$=\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\prod_i \frac{1}{e^{\frac{\Delta u_i}{u_{i,2}}}}e^{\frac{1}{2}\Delta u_i}\left(1+\frac{\Delta u_i}{e^{u_{i,2}}-1}\right)=$$

$$=\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\prod_i e^{-\frac{\Delta u_i}{u_{i,2}}}e^{\frac{1}{2}\Delta u_i}e^{\frac{\Delta u_i}{u_{i,2}}}-1 \qquad \text{(XXX, 5—14)}$$

Logaritmînd relația de mai sus, se obține :

$$\ln\frac{f_2^0}{f_1^0}=\ln\frac{\sigma_1}{\sigma_2}+\sum_i\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{u_{i,2}}+\frac{1}{e^{u_{i,2}}-1}\right)\Delta u_i \qquad \text{(XXX, 5—15)}$$

[1] J. Bigeleisen, M. G. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 15, 261(1947).

Expresia $\frac{1}{2} - \frac{1}{u_{i,2}} + \frac{1}{e^{u_{i,2}} - 1} \equiv G$, reprezintă funcţia lui Bigeleisen.

(XXX, 5—16)

Folosind tabelele Bigeleisen şi Mayer, evaluarea constantelor de echilibru, în reacţiile de schimb izotopic devine relativ uşoară.

Ca exemplu de evaluare a constantei de echilibru de schimb izotopic pentru specii neliniare, se consideră reacţia :

1) $$2H_2O^{18} + CO_2^{16} \rightleftharpoons 2H_2O^{16} + CO_2^{18}$$

Se iau în considerare următoarele posibilităţi :

a) apa intervine ca vapori, la 0°C ;

b) apa intervine în stare lichidă, la 0°C.

Verificarea calculului se va face prin intermediul coeficientului de separare, α, pentru care Webster, Wohl şi Urey [1] au obţinut experimental valoarea 1,046.

Variante de calcul :

A. $$K_1 = \left(\frac{Z^0_{H_2O^{16}}}{Z^0_{H_2O^{18}}}\right)^2 \frac{Z^0_{CO_2^{18}}}{Z^0_{CO_2^{16}}} = \left(\frac{f_2}{f_1}\right)_{CO_2} \Big/ \left(\frac{f_2}{f_1}\right)^2_{H_2O}$$

Pentru definirea coeficientului de fracţionare, α, nu se poate neglija echilibrul simultan :

2) $$CO_2^{18} + CO_2^{16} \rightleftharpoons 2CO^{16}O^{18}$$

a cărui constantă se evaluează cu relaţia (XXX, 4—6), deoarece reacţia afectează sensibil simetria de rotaţie a speciilor participante la proces,

$$K_2 = \frac{\sigma_{CO_2^{18}} \cdot \sigma_{CO_2^{16}}}{(\sigma_{CO^{16}O^{18}})^2} = 4$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{CO_2}}{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O}} = \frac{(2c_{CO_2^{18}} + c_{CO^{16}O^{18}})/(2c_{CO_2^{16}} + c_{CO^{16}O^{18}})}{c_{H_2O^{18}}/c_{H_2O^{16}}}$$

Avînd în vedere că :

$$K_2 = 4 = \frac{c^2_{CO^{16}O^{18}}}{c_{CO_2^{18}}\, c_{CO_2^{16}}}$$

Rezultă: $c_{CO^{16}O^{18}} = 2(c_{CO_2^{18}} \cdot c_{CO_2^{16}})^{1/2}$

[1] C. A. Webster, M. H. Wohl, H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, 3, 129 (1939).

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Deci:

$$\alpha = \frac{\left[\left(\frac{c_{CO_2^{18}}}{c_{CO_2^{16}}}\right)^{1/2} + 1\right] \Big/ \left[\left(\frac{c_{CO_2^{16}}}{c_{CO_2^{18}}}\right)^{1/2} + 1\right]}{\frac{c_{H_2O^{18}}}{c_{H_2O^{16}}}} = \sqrt{K_1}$$

Datele necesare calculului, după Urey [1] cît și rezultatul unor calcule sînt redate în tabloul XXX—8.

În cazul apei, a fost considerată ca specie (2), specia H_2O^{16}, contrar convenției. Din acest motiv, relația de calcul a constantei de echilibru pentru problema de față, va fi:

$$K_1 = \left(\frac{f_2}{f_1}\right)_{CO_2} \left(\frac{f_2'}{f_1}\right)^2_{H_2O}$$

Urmează:

$$K_1 = 0{,}92847 \times 1{,}284859 = 1{,}107\,; \quad \alpha = \sqrt{K_1} = 1{,}05214$$

B. Examinînd reacția în altă variantă, se constată că constanta poate fi obținută din legea Hess, aplicată reacțiilor:

(1) $$CO_2^{16}(g) + 2H_2O^{18}(g) \rightleftharpoons CO_2^{18}(g) + 2H_2O^{16}(g) \qquad K_1$$

(2) $$H_2O^{18}(g) + H_2O^{16}(g) \rightleftharpoons H_2O^{16}(g) + H_2O^{18}(g) \qquad K_2$$

(3) $$CO_2^{16}(g) + 2H_2O^{18}(g) \rightleftharpoons CO_2^{18}((g) + 2H_2O^{16}(g) \qquad K_3$$

$$K_3 = K_1 \cdot K_2^2$$

Astfel, problema se reduce la evaluarea constantei pentru echilibrul (2):

$$K_2 = \frac{(x_{H_2O^{16}})_l (x_{H_2O^{18}})_g}{(x_{H_2O^{18}})_l (x_{H_2O^{16}})_g}$$

Din echilibrele de fază:

$$H_2O^{16}(l) \rightleftharpoons H_2O^{16}(g)$$

$$H_2O^{18}(l) \rightleftharpoons H_2O^{18}(g)$$

rezultă:

$$K_2 = \frac{P^0_{H_2O^{16}}}{P^0_{H_2O^{18}}}$$

[1] H. C. Urey, *J. Chem. Soc.*, 562 (1947).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XXX—8

Date de calcul pentru caracterizarea statistică a unor echilibre de schimb izotopic

Specia	ω_i	$\mu_{i,2}$	G (fracția Bigeleisen)	Δu_i	$\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$	$\ln \frac{f_1}{f_2}$	$\frac{f_2}{f_1}$	$\left(\frac{f_2}{f_1}\right)^{1)}$
H_2O^{16}	3825,32	20,1479	0,450375	—0,0517219	1	—0,074212	0,92847	0,931
	1653,91	8,7111	0,38523	—0,032181	1			
	3935,59	20,7287	0,45174	—0,085272	1			
H_2O^{18}	3815,5							
	1647,8							
	3919,4							
CO_2^{18}	1273,92	6,70973	0,35198	0,407033	1	0,250649	1,284859	1,2839
	661,91×2	3,486435	0,24544	0,051039	1			
	2359,81	12,42911	0,41955	0,19271938	1			
CO_2^{16}	1351,20							
	672,20×2							
	2396,40							

Observații: Datele calculate diferă de cele ale lui Urey, deoarece nu s-a luat în considerare corecția de anarmonicitate la vibrație.

1) H. C. Urey, *J. Chem. Soc.*, 562 (1947).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Raportul tensiunilor de vapori ale apei cu cele două specii izotopice O^{18} și O^{16}, este 0,9891 [1].

Deci $K_2 = 0{,}9891$

Rezultă:

$$K_3 = 1{,}107 \cdot 0{,}9891^2 = 1{,}082998$$

$$\alpha_b = \sqrt{K_3} = \sqrt{K_1 K_2^2} = \alpha_a \cdot K_2 = 0{,}9891 \cdot 1{,}05214 = 1{,}0406$$

Rezultatul este în foarte bună concordanță cu valoarea experimentală. Evident că valoarea poate fi îmbunătățită cu corecția de anarmonicitate.

În tabloul XXX—9 sînt înscrise valorile constantelor de echilibru, ale unor reacții de schimb izotopic, preluate după Zeise. Concordanța dintre valorile experimentale și cele calculate statistic pentru constantele de echilibru înscrise în tablou este foarte bună, justificînd interesul deosebit acordat aplicațiilor de termodinamică statistică a echilibrului de schimb izotopic și eficiența unor asemenea calcule în cazurile date.

TABLOUL XXX—9

Constante de echilibru ale unor reacții de schimb izotopic în faza de gaz

Reacția	T, K	K	
		exper.	calc.
$H_2 + D_2 = 2HD$	298,16	3,26 ± 0,08	3,26
$H_2 + T_2 = 2HT$	298,16	2,7 ± 0,2	2,56
$NH_3 + HD = NH_2D + H_2$	573	1,9 ± 0,1	1,82
$HD + H_2O = HOD + H_2$	293	3,2	3,81
$H_2S + HOD = HSD + H_2O$	288	0,453	0,448
$CH_3OH + HOD = CH_3OD + H_2O$	273	0,525	0,522
$C_2H_5SH + HOD = C_2H_5SD + H_2O$	298	0,21	0,24
$2NH_3 + ND_3 = 3NH_2D$	298	24,40	24,77
$NH_3 + 2ND_3 = 3NHD_2$	298	24,08	24,22

6. FUNCȚII DE ENERGIE LIBERĂ ȘI CONSTANTA DE ECHILIBRU

S-a demonstrat că dependența de temperatură a variației stoechiometrice standard de entalpie liberă asociată diferitelor reacții, poate fi calculată cu precizie. Calculele laborioase care conduc la această mărime

[1] M. Dole, „Introduction to Statistical Thermodynamics", Prentice-Hall Inc., N. Y., 1954.

s-ar putea evita în condițiile tabelării sale. S-a constatat însă ineficiența unor asemenea tabele, care ar trebui să conțină valorile ΔG^0 la intervale de temperatură foarte apropiate, avînd în vedere variația rapidă a mărimii cu parametrul termic și erorile considerabile care ar interveni la interpolarea valorilor ΔG^0, în condițiile înscrierii lor în tabele la intervale mai mari de temperatură. La acest inconvenient se adaugă numărul mare de reacții pentru care ar trebui tabelate valorile ΔG^0 asociate acestora, la diferite temperaturi.

O funcție ideală din aceste puncte de vedere, care variază lent cu temperatura, permițînd interpolări exacte și care se definește în raport cu proprietățile termodinamice ale unei singure substanțe, spre deosebire de cazul mărimii ΔG^0, este funcția de energie liberă

$$-\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \qquad \text{(XXX, 6—1)}$$

sau

$$-\frac{G_T^0 - E_0^0}{T} \qquad \text{(XXX, 6—2)}$$

Cele două definiții sînt echivalente, avînd în vedere că mărimile E_0^0 și H_0^0 sînt identice la 0 K, dacă valorile lor — ipotetice în condițiile unui gaz — — se egalează, în virtutea ecuației (XXX, 3—2).

Pe lîngă funcțiile de energie liberă bazate pe conținutul calorific la 0 K, s-au tabelat și funcțiile de energie liberă ale unor corpuri, bazate pe entalpiile la 298,16 K,

$$-\frac{G_T^0 - H_{298,16}^0}{T} \qquad \text{(XXX, 6—3)}$$

Asemenea funcții se corelează cu cele definite anterior, prin expresia :

$$-\frac{G_T^0 - H_{298,16}^0}{T} = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} + \frac{H_{298,16}^0 - H_0^0}{T} \qquad \text{(XXX, 6—4)}$$

Această funcție de energie liberă se poate exprima și sub altă formă, dacă se cunoaște entropia gazului ideal respectiv, la temperatura T :

$$\frac{G_T^0 - H_{298,16}^0}{T} = \frac{H_T^0 - H_{298,16}^0}{T} - S_T^0 \qquad \text{(XXX, 6—5)}$$

În mod obișnuit se lucrează cu funcția de energie liberă bazată pe entalpia de 0 K, direct accesibilă statistic. Dacă nu se dispune însă de H_0^0, din lipsa capacităților calorifice la temperaturi joase, atunci se lucrează cu funcția a doua, bazată pe $H_{298,16}^0$, cu condiția cunoașterii entropiei S_T^0 (după ecuația clasică); dacă se dispune de H_0^0, aceeași funcție se poate evalua după ecuația (XXX, 6—4), avînd în vedere că variația $(H_{298}^0 - H_0^0)$ este totdeauna cunoscută, iar în aceste condiții și funcția de energie liberă bazată pe H_0^0. Rațiunea aplicării funcției de energie liberă, $-(G_T - H_{298}^0)/T$,

este existența căldurilor de formare, tabelate pentru 298,16 K. Din tabelele pentru S^0_{298}, $H^0_T - H^0_{298}$ și $S^0_T - S^0_{298}$, se pot obține funcții de energii libere printr-o variantă a ecuației (XXX, 6—5) în care se înlocuiește valoarea absolută a entropiei la o temperatură T, cu valoarea sa standard și cu o variație de entropie, mai ușor accesibile :

$$\frac{G^0_T - H^0_{298,16}}{T} = \frac{H^0_T - H^0_{298,16}}{T} - (S^0_T - S^0_{298,16}) - S^0_{298,16} \qquad \text{(XXX, 6—6)}$$

Între funcția de energie liberă și funcția de partiție a gazelor se stabilește o relație simplă, în virtutea ecuației (XXX, 1—8) :

$$-\frac{G^0 - H^0_0}{T} = R \ln \frac{Z^0}{N} \qquad \text{(XXX, 6—7)}$$

Funcțiile de energie liberă au fost obținute astfel pentru multe corpuri din date statistice [1,2]. Pentru un sistem de gaze în interacție chimică, în condițiile unei reacții reversibile, variația funcției de energie liberă a sistemului se redă global, prin expresia :

$$\Delta\left(-\frac{G^0_T - H^0_0}{T}\right) = -\frac{\Delta G^0_T}{T} + \frac{\Delta H^0_0}{T} \qquad \text{(XXX, 6—8)}$$

sau

$$\Delta\left(-\frac{G^0_T - H^0_0}{T}\right) = R \ln \frac{\prod_i \left(\frac{Z^{0\prime}_i}{N}\right)^{\nu'_i}}{\prod_i \left(\frac{Z^0_i}{N}\right)^{\nu_i}} + \frac{\Delta H^0_0}{T}$$

$$R \ln K_P = -\frac{\Delta G^0_T}{T} = \Delta\left(-\frac{G^0_T - H^0_0}{T}\right) - \frac{\Delta H^0_0}{T} \qquad \text{(XXX, 6—8')}$$

Dacă se consideră schema obișnuită a unei reacții de echilibru, variația funcțiilor de energie liberă a ansamblului este :

$$\Delta\left(-\frac{G^0_T - H^0_0}{T}\right) = \sum_i \nu'_i \left(-\frac{G^0_T - H^0_0}{T}\right)'_i - \sum_i \nu_i \left(-\frac{G^0_T - H^0_0}{T}\right)_i \qquad \text{(XXX, 6—9)}$$

Cunoașterea funcțiilor de energie liberă pentru diversele specii moleculare rezolvă problema constantelor de echilibru specifice diferitelor procese chimice, în condiții date ale parametrilor de stare. De aceea, extinderea și amplificarea listei speciilor moleculare, cu funcții de energie liberă cunoscute, constituie o preocupare permanentă în termodinamică. Asemenea studii au fost inițiate și dezvoltate sistematic, pentru molecule simple ca : O_2, H_2, C (grafit și diamant), CO, CO_2, CH_4, de către Wagman, Kilpatrick,

[1] G. N. Lewis, M. Randall, revizuită de J. S. Pitzer, op. cit.
[2] D. R. Stull, G. K. Sinke, „Thermodynamic Properties of the Elements", Adv.Chem. Ser., 18, 1956.

Taylor, Pitzer, Rossini și au fost continuate și pentru molecule cu structură complicată, constituind și astăzi una din preocupările importante ale specialiștilor. În prezent există un număr mare de valori tabelate pentru funcțiile de energie liberă, îndeosebi între 298,16 și 2 000 K.

Valorile funcțiilor de energie liberă[1] vor fi reproduse față de 0 K, pentru cîteva specii simple, pentru a ilustra utilizarea acestor date.

Cu ajutorul datelor tabloului XXX—10, se vor calcula valorile constantelor de echilibru, la 1 500 K, pentru reacția caracterizată în primul exemplu al secțiunii de echilibru chimic statistic:

TABLOUL XXX—10

Valorile funcțiilor de energie liberă pentru cîteva corpuri

Funcția	Specia chimică	$T = 298{,}16$ K	600 K	1 000 K	1 500 K
$\frac{H_T - E_0^0}{T}$, J · K^{-1} · mol^{-1}	O_2	29,04	29,84	31,37	32,85
	H	20,79	20,79	20,79	20,79
	H_2	28,40	28,79	29,16	29,83
	H_2O	33,20	33,98	35,90	38,71
	CO	29,09	29,36	30,36	31,68
	CO_2	31,41	37,12	42,17	47,43
	C_2H_2	39,56	42,73	50,58	57,30
	C_6H_6	47,74	85,69	126,19	160,00
$-\frac{G_T^0 - E_0^0}{T}$, J · K^{-1} · mol^{-}	O_2	175,98	191,10	212,12	225,13
	H	93,83	108,36	118,98	127,41
	H_2	102,19	122,19	136,98	148,91
	H_2O	155,53	178,94	196,72	211,80
	CO	168,82	189,21	204,43	217,00
	CO_2	182,23	206,02	226,39	244,69
	C_2H_2	167,26	193,77	217,59	239,46
	C_6H_6	221,46	266,52	320,37	378,44

[1] N. B. S. Circular 500. 1961.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

$$\Delta\left(\frac{H_{298} - H_0^0}{T}\right) = \frac{\Delta H_{298} - \Delta E_0^0}{298}$$

$$\Delta E_0^0 = \Delta H_{298} - 298 \cdot \Delta\left(\frac{H_{298} - H_0^0}{T}\right) = -9\,661,591\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

Se observă că valoarea obţinută este foarte apropiată de cea calculată cu datele lui Rossini :

$$\Delta\left(-\frac{G_T^0 - E_0^0}{T}\right) = -\frac{\Delta G_T^0}{T} + \frac{\Delta E_0^0}{T}$$

$$-\frac{\Delta G_T^0}{T} = \Delta\left(-\frac{G_T^0 - E_0^0}{T}\right) - \frac{\Delta E_0^0}{T}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

$$\ln K_{1500} = \frac{1}{8,314}\left(244,69 + 148,91 - 211,80 - 217,00 + \frac{40,422}{1\,500}\right) =$$

$$= -0,99249\,; \qquad K = 0,37$$

Funcţiile de energie liberă îşi dovedesc utilitatea şi în cazul corpurilor solide, simplificînd obţinerea variaţiilor stoechiometrice standard ale energiilor libere la diferite temperaturi. Metoda obţinerii acestor funcţii pentru un solid utilizează rezultatele postulatului Planck şi valori ale capacităţilor sale calorifice, la diferite temperaturi. Pentru un solid în stare standard entalpia este :

$$H_T^0 = H_0^0 + \int_0^T C_P \, \mathrm{d}T$$

iar entropia — calculată anterior — este :

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_P}{T} \, \mathrm{d}T$$

Combinînd aceste două ecuaţii, rezultă :

$$-\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} = \int_0^T \frac{C_P}{T} \, \mathrm{d}T - \frac{1}{T}\int_0^T C_P \, \mathrm{d}T$$

Din dependenţa $C_P = C_P(T)$ se obţine funcţia de energie liberă. Calculul constantelor de echilibru din valorile funcţiilor de energie liberă tabelate se ilustrează printr-un exemplu care a fost analizat şi pe cale clasică, la 298,16 K :

$$Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl.$$

BCU SI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

Aplicînd ecuația (XXX, 6—8′), se obține :

$$R \ln K_P = 2\left(-\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)_{Cl} - \left(-\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)_{Cl_2} - \frac{\Delta H_0^0}{T}.$$

Din tabloul XXX—11 se extrag valorile funcțiilor de energie liberă ale atomului și moleculei de clor la 298,16 K, iar ΔH_0^0 se calculează după ecuația :

$$\Delta H_0^0 = \Delta H^0 - \int_0^{298} \Delta C_P \, dT$$

TABLOUL XXX—11

Constante de echilibru ale reacției $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$, *din funcții de energie liberă*

T, K	$\left(-\frac{G_T - H_0}{T}\right)_{Cl_2}$	$\left(-\frac{G_T - H_0}{T}\right)_{Cl}$	$\frac{\Delta H_0}{T}$	K_P
298,16	45,928	34,429	191,910	$1{,}8 \cdot 10^{-37}$
400	48,124	35,916	143,050	$1{,}14 \cdot 10^{-26}$
600	51,272	38,005	95,366	$4{,}4 \cdot 10^{-16}$
800	53,588	39,512	71,525	$9{,}6 \cdot 10^{-11}$
1 000	55,426	40,688	57,220	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$
1 200	56,950	41,651	47,683	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
1 400	58,257	42,464	40,871	$7{,}9 \cdot 10^{-4}$
1 600	59,40	43,167	35,762	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
1 800	60,42	43,786	31,788	$9{,}8 \cdot 10^{-2}$
2 000	61,33	44,338	28,610	0,53
2 200	62,17	44,836	26,009	2,1
2 400	62,93	45,289	23,841	6,7
2 600	63,63	45,705	22,007	19
2 800	64,29	46,095	26,435	42
3 000	64,92	46,448	19,073	86

Se dispune de următoarele date :

$$\Delta H^0_{\text{formare, Cl}} = 29\,012 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \text{(la 298,16 K)}$$

$$H^0_{Cl} = \int_0^{298} C_{P_{Cl}} dT = 1\,499 \text{ cal} \cdot \text{atom} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$H^0_{Cl_2} = \int_0^{298} C_{P_{Cl_2}} dT = 2\,194 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} =$$

$$= \int_0^{298} C_P dT = 2 \cdot 1\,499 - 2\,194 = 804 \text{ cal}$$

$$\Delta H_0^0 = 2 \cdot 29\,012 - 804 = 57\,220 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

BCU IAȘI / CENTRE UNIVERSITY LIBRARY

Substituind datele în ecuaţia (XXX, 6—8a), adaptată sistemului ales, rezultă :

$$R \ln K_P = 2 \cdot 34{,}429 - 45{,}928 - \frac{57\,220}{298{,}16} = -168{,}679$$

$$\ln K_P = -84{,}489$$

de unde $K_P = 1{,}8 \cdot 10^{-37}$.

Se regăseşte astfel un rezultat stabilit prin intermediul afinităţilor standard, cu deosebirea că în acel caz s-a luat în considerare o jumătate de mol de clor în procesul iniţial. Recalcularea pentru cazul de faţă prin afinitatea standard duce la rezultatul comparabil cu cel obţinut din funcţii de energii libere :

$$\ln K_P = \frac{A^0}{RT} = -\frac{2 \cdot 25\,192}{298{,}16R} \approx -80$$

Se pune astfel în evidenţă transformarea extrem de redusă a moleculei de clor în atomi, în condiţiile date. La presiunea de o atmosferă, randamentul transformării este extrem de mic la temperatura ambiantă şi chiar la temperaturi care ating 2 000K, prezentînd oarecare interes numai peste această temperatură. Scăderea presiunii favorizează randamentul procesului ; la 0,13 at se sesizează vizibil efectul. Valorile randamentelor de reacţie sînt redate grafic în figura XXX—2. Valorile randamentelor de reacţie sau ale gradelor de transformare ($\eta = \alpha$) s-au calculat în funcţie de constantele de echilibru, după ecuaţia $\alpha = \left(\frac{K_P}{K_P + 4P}\right)^{1/2}$, obţinută în cazul unui echilibru similar din punct de vedere formal.

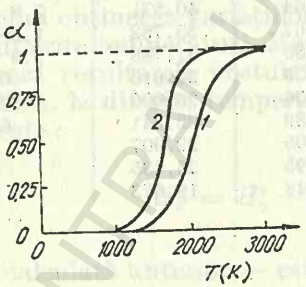


Fig. XXX—2. — Variaţia randamentului reacţiei $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$, cu temperatura, la 1 atm (*1*) şi 0,13 at (*2*).

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ / LIBRARY

Capitolul XXXI

ECHILIBRUL CHIMIC ÎN SISTEME NEIDEALE

1. POTENȚIALE CHIMICE. SISTEME DE STANDARDIZARE

Tratarea echilibrului chimic în sistemele reale, precede — contrar succesiunii tradiționale — echilibrul chimic în soluții diluate. O astfel de prezentare are avantajul de a deduce comportarea particulară a reacțiilor în soluții diluate, din cazul general al proceselor chimice în soluții neideale, avînd în vedere și fundamentarea termodinamică a echilibrului chimic în gaze perfecte.

În vederea expunerii echilibrului chimic în sisteme neideale (de gaze sau soluții)[1-5], se vor completa noțiunile cu care s-a operat în caracterizarea ansamblelor de gaze perfecte, la echilibrul de reacție. Astfel, potențialul chimic al unui corp, i, dintr-un sistem neideal, poate fi redat prin relațiile :

$$\mu_i = \mu_i^{\cdot}(T, P) + RT \ln a_i \qquad \text{(XXX, 1—1)}$$

și

$$\mu_i = \overset{*}{\mu}_i(T) + RT \ln f_i \qquad \text{(XXXI, 1—2)}$$

Potențialele chimice sînt definite pînă la o constantă aditivă, arbitrară ; în calculele numerice se folosește exprimarea lor prin potențiale standard[5] :

a) potențialul standard, $\mu_i^{\cdot}$(ec. (XXXI, 1—1), de tip „activitate" este dependent de temperatură și de presiune și

b) potențialul standard, $\overset{*}{\mu}_i$ (ec. (XXXI, 1—2)) de tip „fugacitate", depinde numai de temperatură.

Se relevă astfel, două moduri de standardizare : standardizarea compoziției (cazul a) și standardizarea compoziției și presiunii (cazul b). În primul caz (a), avînd în vedere că în sistemele reale potențialele chimice se exprimă în funcție de concentrații corectate cu coeficienți de activitate, standardizarea compoziției trebuie completată cu condițiile în care acești coeficienți de corecție tind spre unitate, adică în care activitățile sau fugacitățile devin identice cu parametrii corespunzători de compoziție. Numai în aceste condiții potențialul standard este complet definit. Compozițiile extreme, $x_i \to 0$ și $x_i \to 1$ sînt cele la care activitatea sau fugacitatea devin identice cu concentrațiile respective. Se remarcă astfel incidența compor-

---

1) I. Prigogine, R. Defay, op. cit.
2) K. G. Denbigh, op. cit.
3) E. A. Guggenheim, „Mixtures", Oxford, 1952.
4) E. A. Guggenheim, „Thermodynamics", Dunod, Paris, 1965.
5) B. H. Sage, „Thermodynamics of Multicomponent Systems", Reinhold Publ. Comp., N. Y., 1965.

tării ideale a unui component dintr-un amestec la valorile limită (minimă și maximă) ale fracțiilor sale molare. Această constatare introduce un criteriu practic de selecție al celui mai adecvat standard pentru sistemul considerat. Deși echivalente din punct de vedere termodinamic, aceste standardizări sînt adecvate unei anumite categorii de sisteme, după cum urmează :

a) Standardizarea $a_i \equiv x_i$, pentru $x_i \to 0$, este propice sistemelor cu miscibilitate limitată (gaze supracritice în lichide, solide în lichide, etc).

b) Standardizarea $a_i \equiv x_i$, pentru $x_i \to 1$, este mai potrivită pentru sistemele cu miscibilitate nelimitată (amestecuri de lichide ș.a.).

Cele două posibilități de standardizare se traduc prin sisteme de referință diferite : soluția perfectă și soluția diluată ideală [1].

Potențialul standard nu depinde de compoziție, în timp ce potențialul chimic, activitatea și fugacitatea depind de compoziția unui component.

Ecuațiile (XXXI, 1—1) și (XXXI, 1—2) sînt neomogene dimensional în forma dată. Transpunerea lor într-o formă corectă conduce la :

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet}(T, P) + RT \ln \frac{a_i}{\mu_a} \qquad \text{(XXXI, 1—3)}$$

$$\mu_i = \overset{*}{\mu}_i(T) + RT \ln \frac{f_i}{\mu_f} \qquad \text{(XXXI, 1—4)}$$

Prin μ_a și μ_f se introduc în aceste relații unitățile de activitate și, corespunzător, de fugacitate odată cu următoarea convenție de standardizare : $\mu_f = 1$ atm și corespunzător $\mu_a = 1$ mol/l (sau 1 mol/kg solvent), după cum se lucrează în molarități sau molalități. Dealtfel, în exprimările tradiționale ale potențialelor chimice, factorii μ_a și μ_f sînt subînțeleși (în ideea convenției adoptate).

În unele cazuri se lucrează cu activitatea de „tip Lewis", definită prin raportul dintre fugacitatea componentului considerat (f_i) și fugacitatea sa în stare standard (f_i^0). Această ultimă mărime se definește diversificat, în funcție de starea de agregare a componentului, sau pentru o soluție, în funcție de compoziția sa.

Dacă se introduce în formula potențialului chimic al unui component i din sistemul real o activitate generalizată, α, în măsură să reprezinte atît activitatea propriu-zisă, cît și activitatea Lewis și fugacitatea, rezultă :

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + RT \ln \frac{\alpha_i}{\mu_\alpha} \qquad \text{(XXXI, 1—5)}$$

Reluînd concluziile stabilite privitor la convențiile de standardizare, rezultă formularea prescurtată :

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + RT \ln \alpha_i \qquad \text{(XXXI, 1—5')}$$

[1] I. Prigogine, R. Defay, op. cit.

Pentru cazul particular în care vreun participant la reacție este unicul component al unei faze, mărimea sa molară parțială, μ_i, își pierde sensul și devine identică cu energia sa liberă molară în faza considerată :

$$\mu_i = G_i = \mu_i^* \qquad \text{(XXXI, 1—6)}$$

Potențialele chimice se raportează la cîteva tipuri de stări de referință și stări standard, sintetizate mai jos în tabloul XXXI—1.

TABLOUL XXXI—1

Stări de referință și stări standard

	Starea de referință	Starea standard	Simbol	Normarea γ_i	Convenția
1	Soluția perfectă	Componentul pur	$\mu_i^0(T, P) = G_i^0$	$\gamma_i \to 1$; $x_i \to 1$	Simetrică
2	Soluția ideală diluată	a) Componentul pur	$\mu_1^0(T, P) = G_1^0$	$\gamma_1 \to 1$; $x_1 \to 1$	
		b) O soluție ipotetică, cu comportare de soluție ideală diluată, cu $x_i \to 1$	$\mu_i^*(T, P) \neq G_i^0$	$\gamma_i \to 1$; $x_i \to 0$	Asimetrică
		a) Componentul pur	$\mu_1^0(T, P) = G_1^0$	$\gamma_1 \to 1$; $x_1 \to 1$	Simetrică
		b) O soluție ipotetică ideală diluată cu $c_i \to 1$	$(\mu_i^*)_c$	$(\gamma_i)_c \to 1$; $c_i \to 1$	
		b') Idem, cu $m_i \to 1$	$(\mu_i^*)_m$	$(\gamma_i)_m \to 1$; $m_i \to 1$	

Diferitele variante de standardizare vor fi ilustrate printr-un exemplu. Se consideră o substanță A, caracterizată printr-un potențial standard egal cu -25.000 cal $\cdot$ mol^{-1}. La 25°C, presiunea sa de vapori este de 76 mm col. Hg, iar solubilitatea sa în apă este 0,001 mol $\cdot$ kg^{-1}. Potențialul Gibbs de formare al substanței A în soluție apoasă, se va formula în următoarele convenții :

a) $\gamma_A \to 1$; $x_A \to 1$

b) $\gamma_A \to 1$; $x_A \to 0$

c) $\gamma_A \to 1$; $m_A \to 0$

La 25°C și 76 mm col. Hg se stabilesc următoarele echilibre în sistem :

$$A^l_{(298\,K;\ 76\ mm\ col.\ Hg)} \rightleftharpoons A^{aq}_{(298\ K;\ 76\ mm\ col.\ Hg;\ 0{,}001\ mol.\ kg^{-1})}$$

cînd $\mu_A^l = \mu_A^{aq}$

și

$$A^{g}_{(298\ K;\ 76\ mm\ col.\ Hg)} \rightleftharpoons A^{l}_{(298\ K;\ 76\ mm\ col.\ Hg)}$$

$$\text{cînd } \mu^{g}_{A} = \mu^{l}_{A}$$

În convenţia (a) :

$$\mu^{aq}_{A} = \mu^{*l}_{A(T,P)} = \mu^{\circ l}_{A(298,\ K;\ 76\ mm\ col.\ Hg)} = \mu^{\circ g}_{A(298\ K;\ 760\ mm\ col.\ Hg)} + \int_{760}^{76} V\,dP$$

Punînd $V = \frac{RT}{P}$ şi înlocuind valorile în ecuaţia precedentă, rezultă :

$$\mu^{\circ l}_{A(298\ K;\ 76\ mm\ col.\ Hg)} = -25\,000 + 298.2 \ln \frac{76}{760} = -26\,372\ cal \cdot mol^{-1}$$

În convenţia (b) :

$$\mu^{*aq}_{A} = \mu^{aq}_{A} - RT \ln x^{aq}_{A} = \mu^{\circ l}_{A} - RT \ln x^{aq}_{A} =$$

$$= -26\,372 - 298 \cdot 2 \ln \frac{0{,}001}{0{,}001 + 55{,}55} = -19\,860\ cal \cdot mol^{-1}$$

În convenţia (c) :

$$(\mu^{*}_{A})^{aq}_{m} = \mu^{aq}_{A} - RT \ln m_A = \mu^{\circ l}_{A} - RT \ln m_A =$$

$$= -26\,372 - 298 \cdot 2 \ln 0{,}001 = -22\,254\ cal \cdot mol^{-1}$$

Independent de convenţie, potenţialul chimic al corpului A are aproximativ aceeaşi valoare, standardele fiind însă diferite.

Tipul de standardizare al potenţialelor chimice proprii participanţilor la o reacţie de echilibru, are implicaţii directe în evaluarea constantei de echilibru.

2. FORMULĂRI ALE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU

Se observă că pentru echilibrele de reacţie în sistemele neideale, s-au stabilit diferite modalităţi de formulare ale constantelor de echilibru, în funcţie de mărimea prin care se exprimă concentraţia corpurilor din sitemul real.

În tratările tradiţionale se lucrează cu constantele de activitate (Lewis sau activitatea propriu-zisă), sau cu constanta de fugacitate (K_{a_L}, K_a, K_f). În relaţiile explicite ale acestor constante, compoziţiile sînt exprimate pentru toţi participanţii la reacţie prin acelaşi tip de mărimi, de exemplu pentru o reacţie de echilibru redată prin formularea generalizată,

BCU / CET RALUNIVERSITY LIBRARY

obișnuită,

$$K_a = \frac{a_1'^{\nu_1'} \cdot a_2'^{\nu_2'} \dots a_i'^{\nu_i'}}{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \dots a_i^{\nu_i}} \qquad \text{(XXXI, 2—1)}$$

sau :

$$K_f = \frac{f_1'^{\nu_1'} \cdot f_2'^{\nu_2'} \dots f_i'^{\nu_i'}}{f_1^{\nu_1} \cdot f_2^{\nu_2} \dots f_i^{\nu_i}} \qquad \text{(XXXI, 2—2)}$$

Din rațiuni de ordin practic, se utilizează frecvent, cu avantaje evidente, un alt mod de formulare al constantelor de echilibru în care se preiau — după caz — pentru aceeași constantă de echilibru, diferite tipuri de concentrații, exprimate în fugacități, activități Lewis și activități propriu-zise ; această situație se întîlnește adesea la caracterizarea echilibrelor de reacție, la care participă corpuri cu stări de agregare diferite[1]. Se alege astfel, pentru fiecare corp, modalitatea convenabilă de exprimare a concentrației, cu scopul de a se înlătura discrepanțele valorice care ar putea apărea dacă s-ar lucra cu concentrațiile în aceeași exprimare (aceleași unități).

Constantele de echilibru astfel stabilite, se notează, generalizat, K_α (α fiind activitatea generalizată), dar ele pot conține în indice, în mod explicit, concentrațiile prin care se definesc, de exemplu $K_{a,f}$, $K_{a,\alpha,f}$ etc.

Cele două mari categorii de constante de echilibru definite, au fost clasificate în două tipuri de standardizare :

a) standardizarea uniformă care se referă la constantele de echilibru structurate omogen în raport cu concentrațiile participanților la reacție și

b) standardizarea neuniformă în care se încadrează constantele de echilibru în care intervin exprimări mixte ale concentrațiilor, cum rezultă din explicațiile date.

În condițiile standardizării uniforme, expresiile constantelor de activitate și de fugacitate se obțin ca o consecință directă a particularizării adecvate a condiției generale de echilibru $(\Delta\mu)_{T,P} = 0$, luînd în considerare fie ecuația (XXX, 1—1), fie ecuația (XXXI, 1—2). În primul caz rezultă — pentru un echilibru chimic redat de reacția,

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_i A_i \rightleftharpoons \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \dots + \nu_i' A_i'$$

în care corpurile $A_1, A_2 \dots, A_1', A_2' \dots$, constituie un sistem neideal, următoarea expresie :

$$\Delta\mu^\circ + RT\left(\sum_i \nu_i' \ln a_i' - \sum_i \nu_i \ln a_i\right) = 0 \qquad \text{(XXXI, 2—3)}$$

sau

$$\frac{\prod_i a_i'^{\nu_i'}}{\prod_i a_i^{\nu_i}} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^\circ}{RT}\right) = K_a \qquad \text{(XXXI, 2—4)}$$

[1] K. G. Denbigh, op. cit.

Condiția de echilibru prelucrată pentru formularea potențialului chimic după ecuația (XXXI, i—2), în raport cu aceeași schemă de reacție, conduce la constanta de fugacitate:

$$\frac{\prod_i f_i'^{\nu_i'}}{\prod_i f_i^{\nu_i}} = \exp\left(-\frac{\Delta_{\mu}^{*}}{RT}\right) = K_f \qquad \text{(XXXI, 2—5)}$$

Scindarea acestor constante de echilibru, avînd în vedere semnificațiile atribuite activităților termodinamice precum și fugacităților, conduc la:

$$K_a = \frac{x_1'^{\nu_1'} \cdot x_2'^{\nu_2'} \ldots x_i'^{\nu_i'}}{x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2} \ldots x_i^{\nu_i}} \cdot \frac{\gamma_1'^{\nu_1'} \cdot \gamma_2'^{\nu_2'} \ldots \gamma_i'^{\nu_i'}}{\gamma_1^{\nu_1} \cdot \gamma_2^{\nu_2} \ldots \gamma_i^{\nu_i}} = K_x K_\gamma \qquad \text{(XXXI, 2—6)}$$

și

$$K_f = \frac{P_1'^{\nu_1'} \cdot P_2'^{\nu_2'} \ldots P_i'^{\nu_i'}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \ldots P_i^{\nu_i}} \cdot \frac{(\gamma_P')_1^{\nu_1'} \cdot (\gamma_P')_2^{\nu_2'} \ldots (\gamma_P')_i^{\nu_i'}}{(\gamma_P)_1^{\nu_1} \cdot (\gamma_P)_2^{\nu_2} \ldots (\gamma_P)_i^{\nu_i}} = K_P \cdot K_{\gamma_P} \qquad \text{(XXXI, 2—7)}$$

Rezultă astfel corelația constantelor de echilibru în sisteme ideale și reale:

$$\frac{K_a}{K_x} = K_\gamma \qquad \text{(XXXI, 2—8)}$$

și

$$\frac{K_f}{K_P} = K_{\gamma_P} \qquad \text{(XXXI, 2—9)}$$

3. CALCULUL CONSTANTELOR DE ECHILIBRU K_f ȘI K_P. EXEMPLIFICARE PENTRU REACȚIA DE SINTEZĂ A AMONIACULUI

Caracterizarea reacției de sinteză a amoniacului se realizează pentru diferite presiuni, la 450°C, urmînd cîteva procedee de calcul, în funcție de datele de calcul disponibile. Rezultatele astfel obținute se compară cu datele experimentale ale lui Larson și Dodge [1].

Pentru evaluarea constantei K_f se determină coeficienții de activitate ai participanților la reacție, cu ajutorul teoremei stărilor corespondente în ipoteza Lewis-Randall, $f_i = \gamma_i^0 P_i$. Dispunînd de parametrii critici ai participanților la reacție, înscriși în tabloul XXXI—2 alături de datele termice, se stabilesc parametrii reduși, T_r și P_r, conținuți în tabloul

[1] L. A. Romo, „Thermodinamica Quimica", Ed. Universitaria, Quito, 1975.

XXXI—3. Din diagrama generalizată, $(\gamma_i)_P = \gamma_{iP}(P_r T_r)$, se extrag valorile redate în tabloul XXXI—4. Astfel este posibil și calculul K_{γ_P}. (Modalitatea de trecere la K_f este astfel rezolvată).

TABLOUL XXXI—2

Date termice și parametri critici ai participanților la reacția de sinteză a amoniacului

Specia chimică	ν_i	A_i kcal.mol^{-1}	ΔH_f^0 kcal.mol^{-1}	$C_P = a + bT + cT^2$	T_c, K	P_c atm
N_2	—0,5	0	0	$6{,}3 + 1{,}819 \cdot 10^{-3}T + 10^{-7}T^2$	126,0	33,6
H_2	—1,5	0	0	$6{,}88 - 6{,}6 \cdot 10^{-3}T + 2{,}78 \cdot 10^{-7}T^2$	33,2	12,8
NH_3	1	3,86	—10,92	$5{,}92 + 8{,}963 \cdot 10^{-3}T - 1{,}76 \cdot 10^{-6}T^2$	406,0	111,6

Observații: După recomandările lui Newton se adaugă cifra 8 la valorile critice pentru gazele cuantice.

TABLOUL XXXI—3

Parametrii de stare reduși ai participanților la sinteza amoniacului

Specia chimică	Presiunea redusă, $P_r = \frac{P}{P_c}$							$T_r = \frac{T}{T_c}$
	P(atm) = 10	30	50	100	300	600	1000	
N_2	0,2976	0,893	1,488	2,976	8,928	17,857	29,76	5,738
H_2	0,480	1,442	2,404	4,807	14,423	18,846	48,07	17,548
NH_3	$8{,}96 \cdot 10^{-2}$	0,2688	0,448	0,806	2,688	5,376	8,96	1,78

În tabloul XXXI—4 sînt cuprinși coeficienții de fugacitate extrași în funcție de valorile parametrilor reduși, T_r și P_r, din diagrama generalizată. Din afinitatea la 298 K, cunoscînd și dependența $A = (A)T$, s-a dedus $\overset{*}{A}_{723K} = -7180 \cdot 2$ cal $\cdot$ mol^{-1}. Din relația $\overset{*}{A} = RT \ln K_f$, se obține $K_f = 6{,}75 \cdot 10^{-3}$. Tabloul XXXI—5 conține rezultatele calculului în comparație cu datele experienței.

Din ultimele două tablouri pot fi extrase valorile K_{γ_P} și K_P în vederea reluării calculului constantei $K_f = K_P \cdot K_{\gamma_P}$.

Valorile invariabile ale mărimii K_f pentru întreaga gamă de presiuni luată în considerare (tabloul XXXI—5), atestă valabilitatea metodei de calcul urmărită. Concordanța dintre valorile K_P calculate și experimentale se menține însă în limite satisfăcătoare numai pînă la circa 300 atm. Pînă la această presiune este astfel valabil modelul amestecului perfect de gaze reale (regula Lewis-Randall).

TABLOUL XXXI—4

Coeficienții de fugacitate ai participanților la reacția de sinteză a NH_3 la diferite presiuni

Specia chimică	Presiunea, atm						
	10	30	50	100	300	600	1 000
N_2	1,000	1,000	1,000	0,998	1,014	1,16	1,38
H_2	1,000	1,003	1,015	1,06	1,12	1,22	1,38
NH_3	0,997	0,992	0,986	0,973	0,91	0,86	0,87

TABLOUL XXXI—5

Valori calculate și experimentale ale constantei de fugacitate la sinteza amoniacului

$K_f \cdot 10^3$	Presiunea, atm						
	10	30	50	100	300	600	1 000
	6,75	7,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75
$K_P \cdot 10^3$ calculat	6,78	6,84	7,01	7,57	8,87	11,30	14,79
experimental	6,59	6,76	6,90	7,51	8,84	12,94	23,28

Este interesantă reluarea aceleiași reacții, în alternativa caracterizării mărimii K_f cu ajutorul fugacităților componenților, determinate din ecuația virială de stare, în forma:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V}$$

Avînd în vedere expresia generală a fugacității, $f_i = x_i f_i^0 = x_i \gamma_i^0 P$ și prelucrarea sa cu ecuația virială, rezultă:

$$f_i^0 = P e^{B_i P/RT}$$

Cunoscînd corelarea constantelor de echilibru, în formulările:

$$K_f(T) = K_x P^{\Delta\nu} e^{P\Delta^r B(T)/RT} = K_P e^{P\Delta^r B(T)/RT} = e^{\overset{*}{A}(T)/RT}$$

se calculează K_f prin intermediul ecuației viriale de stare și se compară cu valorile obținute din date termice. Din datele tabloului XXXI—6 se

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

remarcă domeniul de coincidență al valorilor K_f (obținute în aproximația Lewis-Randall) încadrate în același interval de presiuni cu valorile provenite din diagrama generalizată, discutată mai sus.

TABLOUL XXXI—6

Dale K_f din ecuația virială de stare și din mărimi termice

$K_f \cdot 10^3$	Presiunea, atm						
	10	30	50	100	300	600	1 000
date termice	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75
ecuația virială	6,54	6,61	6,64	6,72	7,03	8,20	10,89

Coeficienții viriali, B, $cm^3 \cdot mol.^{-1}$: $B_{N_2} = 24$; $B_{H_2} = 15$; $B_{NH_3} = -10$

În fine, se ia în considerare în valorificarea constantei K_f, o metodă de calcul mai precisă pentru fugacitățile componenților din amestec, aplicînd modelul amestecului real de gaze reale. Ecuația de stare a amestecului este:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_m(x, T)}{V}$$

unde al doilea coeficient virial de amestecare, B_m este:

$$B_m(x, T) = \sum_i \sum_j B_{ij}(T)\, x_i x_j$$

În această ipoteză se calculează fugacitatea componentului i într-un amestec real de gaze reale:

$$f_i = P x_i \exp\left[\frac{\sum_{j,k} x_j x_k (2B_{ij} - B_{jk}) P}{RT}\right]$$

$$K_f(T) = P^{\Delta\nu} K_x(T, P) \exp\left\{\frac{P}{RT}\left[\sum_i \nu_i \sum_{j,k} x_j x_k (2B_{ij} - B_{jk})\right]\right\}$$

Coeficienții de interacție B_{ij} nu se cunosc în toate binarele posibile; în consecință se practică reguli de combinare, arbitrare, ca formularea B_{ij} ca media aritmetică sau ca media geometrică a virialilor din sistemele pure:

$$B_{ij} = \frac{B_{ii} + B_{jj}}{2}$$

sau

$$B_{ij} = (B_{ii} B_{jj})^{1/2}$$

Se poate demonstra că prima regulă de combinare reduce problema la aproximația Lewis-Randall, adică :

$$2B_{ij} - B_{jk} = B_{ii} + \frac{1}{2}(B_{jj} - B_{kk}),$$

astfel că

$$\frac{f_i}{x_i} = P \exp \frac{B_{ii} \sum_{jk} x_j x_k}{RT} P = P \exp \frac{B_{ii} P}{RT}$$

Dacă reacțiile evoluează în soluții neideale, constanta de echilibru se calculează după ec. (XXXI, 2—6) cu condiția de a se cunoaște sau de a se evalua coeficienții de activitate pentru toți participanții la reacție. În general nu este posibilă caracterizarea cantitativă a echilibrului în soluții neideale ; acest lucru este realizabil numai pentru anumite categorii de soluții pentru care sînt cunoscute dependențele coeficienților de activitate de concentrație (soluții regulare, soluții diluate de electroliți).

Dacă se lucrează în sistemul de standardizare neuniformă a constantelor de echilibru, valorificarea lor depinde de particularitățile participanților la reacție (de ex. starea de agregare). Metodologia generală de deducere a constantei de echilibru, este cea prezentată pentru constantele standardizate uniform, cu mențiunea de a se prelua forma potrivită a potențialului chimic pentru fiecare participant la reacție. Formularea unei astfel de constante este ilustrată prin alegerea unui exemplu, reprezentat de o reacție la care participă atît corpuri în faza de gaz, cît și lichide pure și soluții. De exemplu :

$$\nu_1 C_1^g + \nu_2 C_2^g \rightleftharpoons \nu_1' C_1' \text{ (soluție, } m) + \nu_2' C_2'^l \qquad \text{(I)}$$

Constanta de echilibru generalizată, este astfel :

$$K_\alpha = \frac{\gamma_{C_1'}^{\nu_1'} m_{C_1'}^{\nu_1'} \gamma_{C_2'}^{\nu_2'} x_{C_2'}^{\nu_2'}}{f_{C_1}^{\nu_1} f_{C_2}^{\nu_2}} \qquad \text{(XXXI, 3—1)}$$

De menționat că acest tip de constante de echilibru este specific sistemelor eterogene (capitolul XXXIII).

Dacă presiunea gazului nu este prea mare și dacă soluția este diluată, constanta de echilibru ia forma simplificată :

$$K = \frac{m_{C_1'}^{\nu_1'} x_{C_2'}^{\nu_2'}}{P_{C_1}^{\nu_1} P_{C_2}^{\nu_2}} \qquad \text{(XXXI, 3—2)}$$

În aceste condiții se poate lua în considerare și aproximarea $x_{C_2'} = 1$.

BCU IAȘI CENTRALĂ LIBRARY

Constanta de echilibru definită, caracterizează un echilibru de reacție într-un ansamblu ideal. Rezultă astfel că pe lîngă constantele tradiționale de echilibru în sisteme ideale K_x, K_P și $K_c(K_m)$, se poate defini și pentru astfel de sisteme o constantă practică cu structură mixtă, notată $K_{m,x,P}$ sau în alte variante $K_{c,m,P}$ etc. Valorile constantelor practice pot fi diferite, pentru aceeași reacție în aceleași condiții, în funcție de modul de exprimare al concentrațiilor pentru participanții la reacție.

Ca exemplu de utilizare al constantelor de echilibru standardizate neuniform, se consideră formarea ureei în soluție apoasă, prin reacția:

$$CO_2(g) + 2NH_3(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2 \text{ (soluție, } m) + H_2O(l)$$

TABLOUL XXXI–7

Energii libere standard de formare ale unor corpuri

Substanța	$CO_2(g)$	$NH_3(g)$	$H_2O(l)$	$CO(NH_2)_2$ (soluție, 1m)
$\Delta G°$ cal·mol^{-1}	−94260	−3 976	−5 690	−48 720

Constanta de echilibru a reacției se poate calcula, în acord cu prevederile anterioare, din valorile energiei libere Gibbs de formare a speciilor prezente, în condiții standard. Aceste valori sînt înscrise pentru 25°C, în tabloul XXXI–7.

Condiția generală de echilibru pentru reacția dată este:

$$\mu_{CO_2} + 2\mu_{NH_3} = \mu_{\text{uree}} + \mu_{H_2O}$$

unde:

$$\mu_{CO_2} = \overset{*}{\mu}_{CO_2} + RT \ln f_{CO_2}$$

$$\mu_{NH_3} = \overset{*}{\mu}_{NH_3} + RT \ln f_{NH_3}$$

Mărimile $\overset{*}{\mu}$ privesc gazele la fugacitatea unitate

$$\mu_{H_2O} = \mu^{\bullet}_{H_2O} + RT \ln \gamma_{H_2O} x_{H_2O}$$

$\mu^{\bullet}_{H_2O}$ se referă la fracția molară $x_{H_2O} = 1$

$$\mu_{\text{uree}} = \mu^{\bullet}_{\text{uree}} + \text{RT} \ln \gamma_u m_u \; ; \quad (u = \text{uree})$$

$\mu^{\bullet}_{\text{uree}}$ se referă la aceeași stare ca pentru energia liberă de formare dată (soluția ipotetică ideală, la molalitatea unitate).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prelucrînd condiția de echilibru în lumina acestor rezultate, se obține o expresie mixtă a constantelor de echilibru în raport cu concentrația:

$$-RT\ln\frac{\gamma_u m_u \gamma_{H_2O} x_{H_2O}}{f_{CO_2}\cdot f_{NH_3}^2} = \mu_u^{\cdot} + \mu_{H_2O}^{\cdot} - \mu_{CO_2}^{*} - 2\mu_{NH_3}^{*}$$

La $T = 298{,}16$ K, valoarea numerică a membrului II a acestei relații este $-3\,200$ cal $\cdot$ mol^{-1}. Această valoare rezultă și din bilanțul energiilor libere de formare ale corpurilor din sistem, extrase din tabloul XXXI—7.

Dacă presiunea gazului din sistem este moderată și dacă soluția este diluată, constanta de echilibru a reacției exemplificate, ia forma:

$$K = \frac{m_u x_{H_2O}}{P_{CO_2}\cdot P_{NH_3}^2}$$

Aproximarea se poate extinde, în condițiile date și în raport cu fracția molară a apei ($x_{H_2O} = 1$).

În concluzie, formularea constantei de echilibru impusă de o problemă practică este condiționată de alegerea stărilor standard, adoptate convențional pentru diferiții participanți la reacție. Valorile numerice ale constantelor de echilibru (exceptînd constanta K_f) sînt utile numai dacă sînt însoțite de explicații asupra stărilor de referință și ale stărilor standard, deoarece ele diferă după modul de standardizare și după alegerea stărilor de referință ale componenților. Este astfel avantajos să se lucreze cu constanta K_f, utilizată de obicei pentru reacții cu componenți gazoși sau care constituie faze condensate pure. Pentru reacții în soluție (lichidă sau solidă), sau la care participă numai faze condensate, se preferă utilizarea constantei de activitate, K_a, iar pentru cazurile în care participanții la reacție aparțin mai multor faze, se folosesc constantele K_α, cu conținut mixt în raport cu compoziția.

Se mai observă că trecînd de la un tip de standardizare al potențialului chimic la altul, se modifică valorile numerice ale constantelor K_α. Considerînd două moduri de standardizare (notate I și II), rezultă legătura constantelor K_α în cele două standardizări, corelate cu potențialele chimice ale participanților la reacție, exprimate în standardizările propuse:

$$-RT\ln\frac{K_\alpha^{II}}{K_\alpha^{I}} = \sum_{i=1}^{C}\nu_i[(\mu_i^0)_{II} - (\mu_i^0)_I] \qquad \text{(XXXI, 3—3)}$$

În această relație $\mu_i^0 \neq G_i$ este potențialul chimic standard, în standardizarea adoptată pentru componentul i.

Avînd în vedere varietățile de formulare ale constantei K_α, cît și conținutul său eterogen, valorile sale vor fi însoțite de formula dimensională corespunzătoare.

4. VARIAȚIA CONSTANTELOR DE ECHILIBRU CU PARAMETRII DE STARE

La fel ca în modelul ideal studiat, se remarcă și la sistemele reale variația constantelor de echilibru cu parametrii de stare.

Spre deosebire de constanta K_f, independentă de presiune, celelalte constante, atît cele uniform standardizate, cît și cele standardizate neuniform, depind de presiune. Influența cea mai mare a presiunii asupra constantelor termodinamice, se observă în acele cazuri în care compoziția fazei gazoase este exprimată prin activități și nu prin fugacități. În caz contrar, datorită volumelor molare (respectiv a variației stoechiometrice de volum) mult mai mici pentru substanțele în faze condensate, variații semnificative ale constantelor de echilibru apar numai la presiuni foarte mari. Pentru constantele de echilibru standardizate neuniform, variația lor cu presiunea este dată de relația :

$$\left(\frac{\partial \ln K_\alpha}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta^r V^{0c}}{RT} \qquad \text{(XXXI, 4—1)}$$

unde $\Delta^r V^{0c}$ semnifică variația standard de volum datorată participanților la reacție în stări condensate, luînd în calcul pentru fiecare, standardizarea corespunzătoare.

De exemplu, dacă referința este componentul pur, atunci se lucrează cu valorile molare ale componenților în starea de agregare normală, la presiunea și temperatura din sistem. Dacă starea de referință este o soluție infinit diluată și starea standard soluția 1 molală, atunci se lucrează cu volumele molare parțiale la diluție extremă. În fine, dacă pentru referință se ia soluția infinit diluată și pentru starea standard, soluția 1 molară, atunci volumul molar parțial apare diminuat cu $RT\beta$(β reprezintă compresibilitatea solventului pur).

Considerații similare se pot face și la stabilirea variației constantei de echilibru cu temperatura, utilizînd ca relație de fond, izobara lui van't Hoff :

$$\left(\frac{\partial \ln K_\alpha}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta^r H^0}{RT^2} \qquad \text{(XXXI, 4—2)}$$

Entalpiile participanților la reacție se substituie în ultima relație în funcție de faza în care are loc reacția chimică și de stările standard și de referință alese, analog cu cazul discutat mai sus. Dependența de temperatură este foarte pronunțată pentru toate tipurile de constante de echilibru, neputînd fi neglijată nici la variații relativ mici ale temperaturii (o variație de 100°C poate modifica constanta de echilibru cu cîteva ordine de mărime).

BCU IAȘI - FILIALA UNIVERSITARĂ

Capitolul XXXII

ECHILIBRUL CHIMIC ÎN SOLUȚII IDEALE

1. TIPURI DE CONSTANTE DE ECHILIBRU

Echilibrul chimic în soluții ideale se fundamentează pe noțiunile generale prezentate la caracterizarea echilibrului de reacție în gaze perfecte, cu atribuirea adecvată a expresiei potențialului chimic, formulat în următoarele variante pentru un component i din soluție :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \qquad \text{(XXXII, 1–1)}$$

$$\mu_i = (\mu_i^0)_m + RT \ln m_i \qquad \text{(XXXII, 1–2)}$$

și

$$\mu_i = (\mu_i^0)_c + RT \ln c_i \qquad \text{(XXXII, 1–3)}$$

Potențialele chimice au ca stare de referință soluția infinit diluată (la $P=0$) și ca stare standard, componentul pur, soluția 1 molală sau 1 molară la $P = 0$.

Caracterizarea practică a echilibrelor chimice în soluții se realizează frecvent prin utilizarea constantei K_c și a constantei K_x, care este corelată monoton cu conversia de echilibru. Prezintă de asemenea importanță, ca auxiliar în calcule de bilanțuri de materiale, constanta de echilibru K_n, cu caracteristici extensive :

$$K_n = \frac{\prod_i n_i^{\nu_i'}}{\prod_i n_i^{\nu_i}} \qquad \text{(XXXII, 1–4)}$$

Această constantă depinde astfel nu numai de parametrii intensivi de stare dar și de cantitatea de substanță din sistem :

$$K_n = K_c V^{\Delta\nu} = K_x \cdot n^{\Delta\nu}; \quad n = \sum_i n_i \qquad \text{(XXXII, 1–5)}$$

Dacă variația coeficienților stoechiometrici din sistem este nulă,

$$K_n = K_c = K_x \qquad \text{(XXXII, 1–6)}$$

Se observă totodată modalitatea de exprimare mixtă a constantei de echilibru, în funcție de stările de agregare ale participanților la reacție și de cerințe. În aceste cazuri, pentru aceeași reacție, valoarea numerică a constantei K, precum și compozițiile de echilibru, vor avea valori diferite, după modul de formulare al potențialului chimic — al fiecărui component

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(expresiile de mai sus.) De exemplu, tratarea componenților ca solvenți, poate duce la rezultate numeric diferite — pentru K — față de cele obținute în tratarea lor ca substanțe dizolvate. Dacă toți participanții la reacție sînt tratați ca substanțe dizolvate, se preferă, drept concentrații generalizate, molaritățile și se lucrează astfel cu constanta de echilibru K_c.

2. EVALUAREA UNOR CONSTANTE DE ECHILIBRU ÎN SOLUȚII DILUATE DE NEELECTROLIȚI

Cazurile în care echilibrul chimic în soluție poate fi considerat ca echilibru în sistem ideal sînt foarte rare comparativ cu sistemele la echilibru chimic în faza de gaz. Situația aceasta este generată de interacțiile mai puternice dintre moleculele participanților la reacție, în medii condensate, față de cele manifestate în medii rarefiate. Totuși, chiar în unele sisteme în care o serie de metode fizico-chimice dovedesc că există interacții puternice, echilibrele chimice pot fi tratate ca echilibre în soluții ideale, în sensul respectării legii acțiunii maselor pe tot domeniul de compoziții [1]. De exemplu, reacția

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O \qquad (A)$$

studiată încă de Berthelot și Péan de Saint-Gilles, se remarcă prin inexistența unei variații de număr de moli și implicit prin egalitatea constantelor K_x și K_n. Presupunînd că în amestecul inițial există a moli de alcool la 1 mol de acid acetic și că se obțin b moli de ester, la echilibru, expresia constantei de echilibru este:

$$K_x = \frac{b^2}{(a-b)(1-b)} \qquad (XXXII, 2-1)$$

TABLOUL XXXII—1

Constantele de echilibru în procesul de esterificare (A)

Nr. crt.	a	b exper.	b calc.	K_x,ec. (XXXII, 2—1)
1	0,18	0,171	0,171	3,9
2	0,33	0,293	0,301	3,3
3	0,50	0,414	0,423	3,4
4	1,00	0,667	0,667	4,0
5	2,00	0,858	0,850	4,6
6	8,00	0,966	0,970	3,9

Observații. Nr. de moli de CH_3COOH se ia egal cu unitatea.

[1] Y. A. Gerassimov și colab., „Physical Chemistry", vol 1, Mir Publ., Moscow, 1974.

În tabloul XXXII—1 se dau valorile calculate pentru K_x după această ecuație; alături de datele experimentale pentru b, sînt înscrise și valori calculate ale acestei compoziții de echilibru.

O altă reacție de echilibru în fază lichidă, care poate fi tratată de asemenea cu legea acțiunii maselor, formulată pentru sisteme ideale, este:

$$C_5H_{10} + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_5H_{11} \qquad (B)$$

Spre deosebire de exemplul anterior, această reacție are loc cu variația numărului de moli, $\Delta\nu = -1$.

Pentru majoritatea reacțiilor în soluții însă, constanta de echilibru poate fi formulată ca o constantă în sistem ideal numai la diluții avansate. Echilibrul chimic în soluții ideale diluate, poate fi caracterizat, de exemplu prin constanta K_c:

$$K_c = e^{-(\Delta\mu^\circ)_c/RT} \qquad (XXXII, 2—2)$$

$(\Delta\mu^\circ)_c$ depinde de natura solventului ca și $(\mu_c^\circ)_c$ și de asemenea diferă considerabil de $(\Delta\mu^\circ)_c$ pentru reacția în fază de gaz. Deci și valorile constantelor de echilibru pentru reacțiile în soluție sînt diferite față de cele care evoluează în medii gazoase. De exemplu, constanta de echilibru a disocierii N_2O_4 în NO_2 la 8°C, este $K_P = 2{,}55 \cdot 10^{-2}$. Aceeași reacție poate avea loc și în mediu de cloroform. Din datele lui Kendall, date în tabloul XXXII—2, se observă că valoarea constantei de echilibru, K_c, într-o soluție foarte diluată, reprezintă numai o sutime din valoarea sa pentru aceeași reacție urmărită în fază gazoasă, la aceeași temperatură. O asemenea diferență în valorile lui K_c, arată marea influență a solventului asupra poziției echilibrului.

La stabilirea echilibrului de reacție într-o soluție ideală, solventul are în mod virtual un rol echivalent cu un gaz inert adiționat unui sistem în echilibru chimic, în mediu gazos, la presiune constantă. Natura solven-

TABLOUL XXXII—2

Echilibrul de disociere al N_2O_4 în cloroform, la 8,2°C

$c_{N_2O_4}$ mol/dm³	0,129	0,227	0,324	0,405	0,778
$c_{NO_2} \cdot 10^3$, mol/dm³	1,17	1,61	1,85	2,13	2,84
$K_c \cdot 10^5$	1,07	1,14	1,05	1,13	1,04

tului nu ar trebui să aibă nici o influență asupra poziției echilibrului, iar dacă reacția în soluție are loc fără variația numărului de molecule, nici cantitatea sa.

În majoritatea cazurilor, solventul are un efect considerabil asupra potențialelor chimice ale substanțelor care reacționează și în consecință valorile constantei de echilibru pot să difere de la un solvent la altul (obser-

vația aparține lui van't Hoff, care a remarcat acest fapt și l-a formulat în raport cu variațiile de „masă activă" la schimbarea solventului, neexistînd încă definită noțiunea de activitate).

Astfel, pentru o reacție reversibilă simplă, de izomerizare

$$A \rightleftharpoons B$$

constanta de echilibru este pentru o soluție ideală diluată :

$$K_c = \frac{c_B}{c_A} = \exp\left[-\frac{(\mu_B^\bullet)_c - (\mu_A^\bullet)_c}{RT}\right]$$

Diferența potențialelor standard poate fi dedusă din activitățile soluțiilor saturate și entalpiile libere molare ale corpurilor pure :

$$G_B = (\mu_B)_c^{sol.\,sat} = (\mu_B^\bullet)_c + RT \ln(a_{B,sat})_c$$

$$G_A = (\mu_A)_c^{sol.\,sat} = (\mu_A^\bullet)_c + RT \ln(a_{A,sat})_c$$

Rezultă :

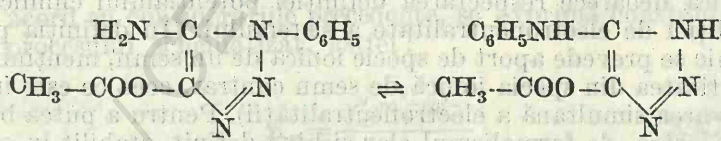
$$\ln\frac{c_B}{c_A} = -\frac{G_B - G_A}{RT} + \ln\frac{(a_{B,sat})_c}{(a_{A,sat})_c}$$

Dacă soluția se comportă ideal pînă la saturație, se pot înlocui activitățile la saturație cu concentrațiile corespunzătoare. Deci pentru astfel de sisteme, pentru reacții de tipul menționat, trebuie să fie îndeplinită relația :

$$\frac{c_B}{c_A}\cdot\frac{c_{A,sat}}{c_{B,sat}} = e^{-\frac{G_B - G_A}{RT}} = \text{const.}$$

indiferent de natura solventului.

Aceste considerații au fost confirmate experimental. Influența solventului asupra poziției echilibrului în reacția,



(A) (B)

1-Fenil-4-acetoxi-5-amino-1,2,3-triazol

este ilustrată în tabloul XXXII—3. După cum se poate observa, valorile constantei de echilibru ale acestei reacții diferă de la un solvent la altul (în soluții diluate) de pînă la 75 de ori. Valorile K' atestă slaba dependență a constantei K' de natura solventului. Abaterile de la o valoare perfect constantă se atribuie deviațiilor în comportarea soluțiilor (în special a celor saturate), de la proprietățile soluțiilor infinit diluate.

TABLOUL XXXII—3

Constantele de echilibru asociate izomerizării derivatului triazoli în diferiți solvenți

Solventul	$K_c = \frac{c_B}{c_A}$	$\frac{c_B, \text{sat}}{c_A, \text{sat}}$	$K' = K_c \frac{c_A, \text{sat}}{c_B, \text{sat}}$
Eter	0,046	0,020	2,3
Alcool metilic	0,43	0,14	3,1
Toluen	0,55	0,23	2,4
Benzen	0,98	0,31	3,2
Nitrobenzen	1,25	0,45	2,7
Cloroform	3,12	0,91	3,4

3. ECHILIBRUL CHIMIC IN SOLUȚII DILUATE DE ELECTROLIȚI

Reacțiile de echilibru în soluții diluate de electroliți prezintă unele particularități, interesante prin consecințele lor.

Pentru un proces de disociere ionică, reprezentat de echilibrul:

$$M_{\nu_+}A_{\nu_-} \rightleftharpoons \nu_+ M^{z+} + \nu_- A^{z-},$$

condiția de echilibru este formulată după cum urmează:

$$\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- - \mu_n = 0 \qquad \text{(XXXII, 3—1)}$$

μ_n reprezintă potențialul chimic al electrolitului nedisociat în ioni, iar μ_+ și μ_- sînt potențialele chimice ale speciilor ionice din sistem.

În sens strict termodinamic, aceste mărimi sînt lipsite de o semnificație fizică deoarece respectarea definiției potențialului chimic contravine condiției de electroneutralitate a sistemului. (În definiția potențialului chimic se prevede aport de specie ionică de un semn, menținînd constantă cantitatea din specia ionică de semn contrar, ceea ce este imposibil cu conservarea simultană a electroneutralității). Pentru a putea beneficia, cu toate acestea, de formalismul clar și bine definit, stabilit în cazul sistemelor neionice, se mențin, formal, potențialele chimice ale ionilor, ca mărimi de calcul, urmînd ca ele să fie corelate cu mărimi consistente termodinamic, definindu-se un potențial chimic cu semnificație fizică, analog cu cel caracterizat în soluții de neelectroliți, adică în raport cu specia nedisociată (deci cu concentrația analitică a speciei).

$$\mu_{el} = \left(\frac{\partial G}{\partial n^0_{el}}\right)_{T, P, n_i} \qquad \text{(XXXII, 3—2)}$$

Pentru sistemul astfel considerat (cu electrolitul nedisociat):

$$dG = \mu_{el} dn_{el}^0 + \mu_1 dn_1 \qquad \text{(XXXII, 3—3)}$$

Dacă se ține seama de reacția de disociere, în starea de echilibru a sistemului, cît și de relația de bilanț de material:

$$dn_{el}^0 = dn_{el}^{dis} + dn_{el}^{nedis} \qquad \text{(XXXII, 3—4)}$$

$$dG = \mu_{el} dn_{el}^{nedis} + \nu_+\mu_+(dn_{el}^0 - dn_{el}^{nedis}) + \nu_-\mu_-(dn_{el}^0 - dn_{el}^{nedis}) + \mu_1 dn_1$$

Considerînd că echilibrul de disociere se realizează instantaneu:

$$dG^{dis} = 0\,; \quad dG^{dis} = \mu_{el} - \nu_+\mu_+ - \nu_-\mu_- \qquad \text{(XXXII, 3—5)}$$

adică:

$$\mu_{el} = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \qquad \text{(XXXII, 3—6)}$$

Cu ipoteza echilibrului de disociere, relația (XXXII, 3—3) devine:

$$dG = (\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-)dn_{el}^0 + \mu_1 dn_1, \qquad \text{(XXXII, 3—7)}$$

care este chiar ecuația Gibbs, ce definește potențialul μ_{el} în mod analog definirii lui în sistemele de neelectroliți.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{el}^0}\right)_{T,P,n_1} = \mu_{el} = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \qquad \text{(XXXII, 3—8)}$$

Relația (XXXII, 3—8) probează că definiția (XXXII, 3—2) în care μ are semnificație fizică, este valabilă și în sistemele de electroliți, chiar dacă aceștia sînt prezenți în formă disociată.

Relația (XXXII, 3—6) este dedusă pe baza unor mărimi fără semnificație fizică, iar confirmarea corectitudinii fizice este posibilă numai prin obținerea mărimii prin mecanismul tradițional de definire al mărimilor parțial molare, adică prin relația (XXXII, 3—8).

În acord cu considerațiile precedente, se exprimă constanta de echilibru a procesului schematizat, astfel:

$$K_m = \frac{\gamma_\pm^\nu m_+^\nu m_-^\nu}{\gamma_n m_n} \qquad \text{(XXXII, 3—9)}$$

Totodată,

$$\Delta G^\bullet = \nu_+\mu_+^\bullet + \nu_-\mu_-^\bullet - \mu_n^\bullet \qquad \text{(XXXII, 3—10)}$$

K este independentă de compoziție, în conformitate cu caracteristicile lui $\mu^\bullet$.

În soluții care depășesc o anumită diluție, trebuie luați în considerație coeficienții de activitate, care pot prezenta valori considerabil diferite de unitate. Abaterile de la idealitate ale soluțiilor de electroliți pot

apărea chiar la concentrații (respectiv tării ionice) relativ mici. Această afirmație poate fi ilustrată cu ajutorul următorului exemplu:

Constanta de disociere a unui electrolit greu solubil se identifică cu produsul de la numărătorul expresiei (XXXII, 3—9), deoarece $a_n = \gamma_n m_n = 1$, electrolitul nedisociat formînd o fază pură.

$$P_S = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \qquad \text{(XXXII, 3—11)}$$

În absența unui alt electrolit în soluție, activitățile pot fi înlocuite, fără a introduce vreo eroare, cu concentrații, avînd în vedere cantitatea extrem de mică de ioni în soluție. Astfel, produsul de solubilitate al AgCl este, conform celor de mai sus, egal cu pătratul solubilității (1.27 · 10^{-5} mol/l, practic egală cu molalitatea) adică 1,6 · 10^{-10}. Prezența unui alt electrolit în soluție realizînd o tărie ionică egală cu 1 (de exemplu, un electrolit bivalent în concentrație 0,25 mol/l) mărește solubilitatea de circa 3 ori, după cum se poate calcula cu ajutorul legii limită Debye-Hückel.

$$\log \gamma_\pm = -0{,}509\, z_+ z_- \sqrt{J} \qquad \text{(XXXII, 3—12)}$$

Rezultă:

$\gamma_\pm = 0{,}31$; $P_S = 0{,}31^2\, m_{Ag^+} m_{Cl^-}$ sau $m_{Ag^+} = m_{Cl^-}$; $c_{Ag^+} = c_{Cl^-} = 4{,}1 \cdot 10^{-5}$ mol/l

Pentru exemplificare, s-a ales echilibrul de disociere al acizilor slabi, schematizat după cum urmează:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

unde A^- reprezintă un anion.

Constanta de echilibru se exprimă în funcție de concentrațiile volumetrice ale substanțelor:

$$K_c = \frac{c_{H_3O^+} c_{A^-}}{c_{HA}} \qquad \text{(XXXII, 3—13)}$$

$c_{H_3O^+}$ se notează prescurtat cu c_{H^+}

$$K_c = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} \qquad \text{(XXXII, 3—14)}$$

Concentrația apei a fost inclusă în constanta K_c denumită și constantă de disociere.

Dacă c_0 reprezintă concentrația analitică a acidului considerat, atunci gradul său de disociere este:

$$\alpha = \frac{c_{H^+}}{c_0} \qquad \text{(XXXII, 3—15)}$$

Se obține astfel :

$$c_{H^+} = c_{A^-} = \alpha c_0 \qquad \text{(XXXII, 3—16)}$$

$c_{HA} = c_0(1 - \alpha)$, iar (XXXII, 3—17)

$$K_c = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha} \quad \text{sau} \quad \frac{K_c}{c_0} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \qquad \text{(XXXII, 3—18)}$$

În tabloul XXXII—4 se prezintă date privind echilibrul de disociere al

TABLOUL XXXII—4

Date de calcul pentru echilibrul de disociere al acidului acetic, la 25°C

$c_{analitică}$ (echivalenți gram · l^{-1})	$\alpha_{exper.}$	$K_c \cdot 10^5$	$\alpha_{calc.}$	pH
0,0001	0,336831	1,71	0,4136	4,4725
0,001	0,124468	1,77	0,133024	3,9049
0,005	0,058356	1,81	0,06037	3,5349
0,01	0,041464	1,79	0,04235	3,38
0,05	0,018837	1,81	0,0190	3,0259
0,1	0,01339	1,80	0,01339	2,875

acidului acetic la 25°C, pentru soluții foarte diluate. Se constată îndeplinirea prevederilor teoriei, chiar în forma ei simplificată și anume :

— din relația (XXXII, 3—18) rezultă că :

$$\lim_{c_0 \to 0} \alpha = 1 ;$$

$$K_c = \frac{0}{1 - \alpha} \qquad \text{(XXXII, 3—19)}$$

trebuie să fie constant ceea ce se realizează dacă $\alpha = 1$, urmînd să se ridice nedeterminarea. Astfel gradul de disociere crește cu diluția.

— relația aproximativă (XXXII, 3—19) este cu atît mai bună cu cît concentrația este mai mare.

La o disociere slabă, $\alpha \ll 1$, iar ecuația (XXXII, 3—18) ia forma :

$$\alpha = \left(\frac{K_c}{c_0}\right)^{1/2} \qquad \text{(XXXII, 3—20)}$$

Gradul de disociere este astfel proporțional cu rădăcina pătrată din valoarea reciprocă a concentrației analitice a acidului. Ecuația este utilizată pentru estimarea valorilor α în domeniul $\alpha \in [0, 1]$.

La o disociere aproape completă, $(1 - \alpha) \ll 1$ și devine valabilă relația :

$$1 - \alpha = \frac{c_0}{K_c}, \qquad \text{(XXXII, 3—21)}$$

iar concentrația părții nedisociate a acidului este proporțională cu concentrația sa analitică.

Logaritmînd ecuația (XXXII, 3—14) și înmulțind rezultatul cu (-1), rezultă :

$$-\log K_c = -\log c_{H^+} - \log \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \qquad \text{(XXXII, 3—22)}$$

Notînd

$$-\log c_{H^+} = -\log a_{H^+} \equiv p_H \quad \text{și}$$

$$-\log K_c \equiv p_K ; \text{ ecuația (XXXII, 3—22) ia forma :}$$

$$p_K = p_H - \log \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \qquad \text{(XXXII, 3—23)}$$

Expresia este aplicabilă fie la determinarea valorilor p_K sau p_H, fie a raportului c_{A^-}/c_{HA} cu condiția de a se dispune de două din cele trei mărimi enumerate. De exemplu, pentru determinarea valorilor p_K (implicit a constantei de disociere) se stabilește raportul c_{A^-}/c_{HA}, prin amestecarea acidului cu una din sărurile sale (de exemplu AB). La acizii slabi $\alpha \ll 1$, în prezența sărurilor lor c_{HA} poate fi astfel înlocuit cu concentrația analitică a acidului slab, c_0. Avînd în vedere că sărurile, chiar ale acizilor slabi, disociază în general complet, c_{A^-} este practic echivalent cu cantitatea de sare (c_{sare}). Urmează :

$$p_K = p_H - \log \frac{c_{sare}}{c_0} \qquad \text{(XXXII, 3—24)}$$

Dacă se amestecă cantități molare egale de sare și acid, rezultă :

$$p_K = p_H \qquad \text{(XXXII, 3—25)}$$

Valorile p_H se măsoară ușor pe cale electrometrică, astfel că se obțin direct valorile p_K. La asemenea determinări se presupune o concentrație ionică totală mică, astfel ca $a_{H^+} = c_{H^+}$. Soluțiile care conțin sarea și acidul în raportul molar 1 : 1 își schimbă la diluare ($p_K \approx$ constant) valoarea p_H relativ puțin. Aceste soluții sînt destul de insensibile la adaosul altor acizi sau baze. De aceea, ele sînt denumite amestecuri tampon. În figura XXXII—1 este reprezentat gradul de disociere α în funcție de diferența $p_H - p_K$. În zona de mijloc a curbei (la $pH = p_K \pm 1$) se constată că cea mai mică variație în valorile p_H, atrage după sine modificări sensibile în valorile α.

Capacitatea de tamponare a sistemului crește în mod evident cu concentrația sa.

Amestecurile tampon se utilizează ori de cîte ori trebuie să se mențină valoarea p_H a mediului stabilă.

Din ecuația (XXXII, 3—23) se pot determina și valorile p_H. În acest scop se adaugă soluțiilor studiate, indicatori (acizi sau baze slabe), ai căror ioni au o colorație diferită față de compușii nedisociați. Raportul

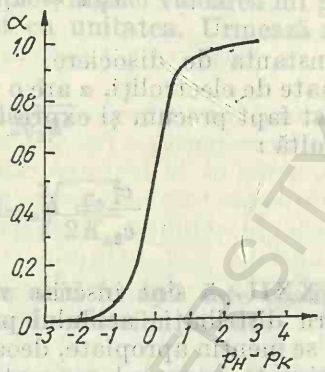


Fig. XXXII—1. — Dependența gradelor de disociere ale unor soluții tampon, de diferențele $p_H - p_K$.

c_A/c_{HA} poate fi astfel determinat colorimetric prin măsurători de absorbție a luminii. Dacă se cunoaște constanta de disociere K_c, se poate obține valoarea p_H fie din ecuația (XXXII, 3—24), fie dintr-o reprezentare grafică de tipul celei din figura XXXII—1.

4. ECHILIBRUL CHIMIC ÎN SOLUȚIE, CORELAT CU ECHILIBRUL DE DISTRIBUȚIE AL UNEI SUBSTANȚE ÎNTRE DOI SOLVENȚI NEMISCIBILI

Studiul echilibrului chimic asociat unor categorii de reacții în soluție care comportă disocieri ale electroliților în ioni, formare de complecși, asocieri moleculare etc., implică și investigarea distribuției dizolvaților între solvenți nemiscibili.

Dacă o substanță care disociază în ioni este distribuită între doi solvenți nemiscibili, în fiecare fază se instituie un echilibru între molecule și ionii formați, care poate fi caracterizat de legea acțiunii maselor. Totodată, între moleculele rămase nedisociate în cele două faze, se instalează un echilibru, guvernat de legea de distribuție Nernst. Raportul dintre concentrațiile analitice c_1 și c_2 ale substanței considerate în cele două faze, nu rămîne constant, deoarece datele analitice acoperă atît partea disociată cît și pe cea nedisociată a dizolvatului; fracțiunea părții disociate este corelată cu cantitatea totală de substanță în fiecare fază.

Fie o substanță distribuită între apă și tetraclorură de carbon. Substanța disociază în apă — fiecare moleculă în doi ioni — și este nedisociată în CCl_4. Ecuația de distribuție care corespunde repartiției părții nedisociate între fazele unui astfel de sistem, este:

$$\frac{c_1(1-\alpha)}{c_2} = K_d$$

c_1 și c_2 reprezintă concentrațiile analitice ale dizolvatului în cele două medii (apos și neapos), α este gradul de disociere al substanței în apă, iar K_d constanta de distribuție Nernst. Echilibrul de disociere al electrolitului în apă este ilustrat de ecuația:

$$\frac{c_1^2\alpha^2}{c_1(1-\alpha)} = K_{dis}$$

K_{dis} fiind constanta de disociere.
În soluții diluate de electroliți, α are o valoare apropiată de unitate. Avînd în vedere acest fapt precum și expresiile constantelor de distribuție și de disociere, rezultă:

$$\frac{c_1^2}{c_2} = K_d \cdot K_{dis} = K$$

În tabloul XXXII—5 sînt înscrise valorile K, calculate după această ecuație, pentru distribuția acidului picric între apă și benzen. Valorile constantei nu se mențin apropiate, deoarece soluțiile nu sînt foarte diluate. La diluții înaintate, raportul concentrațiilor devine constant. Corectînd concentrațiile cu coeficienții de activitate corespunzători, valorile K se mențin constante în limite mai largi de concentrație.

TABLOUL XXXII—5

Distribuția acidului picric între apă (c_1) și benzen (c_2)

c_1	0,0334	0,0199	0,0101	0,00701	0,00206
c_2	0,1772	0,0007	0,0199	0,0101	0,000932
$K=\frac{c_1^2}{c_2}$	0,0063	0,0057	0,0051	0,0049	0,0047

Pe o cale similară poate fi examinat cazul unei substanțe ale cărei molecule asociază într-un anumit mediu lichid, dar rămîn neasociate într-un alt solvent. Fie de exemplu acidul benzoic cu moleculele neasociate în apă, dar dimerizate în benzen. Notînd gradul de disociere al moleculelor dimerizate cu β și concentrația analitică a acidului benzoic în benzen cu c_2, concentrația moleculelor normale în benzen, la echilibru, este $c_A = c_2\beta$, iar concentrația moleculelor duble este:

$$c_{A_2} = \frac{c_2(1-\beta)}{2}$$

Avînd în vedere echilibrul de reacție:

$$2C_6H_5COOH \rightleftharpoons (C_6H_5-COOH)_2$$

constanta de asociere este:

$$\frac{c_{A_2}}{c_{A_1}} = K_{as}; \quad K_{as} = \frac{1-\beta}{2c_2\beta^2}$$

Dacă acidul este asociat aproape complet, atunci valoarea lui β este foarte mică iar $(1-\beta)$ poate fi aproximat cu unitatea. Urmează:

$$K_{as} = \frac{1}{2c_2\beta^2}$$

$$c_A = c_2\beta = \sqrt{\frac{c_2}{2K_{as}}}$$

Concentrația moleculelor normale de acid în apă este egală practic cu concentrația analitică, c_1. Constanta de distribuție este

$$K_d = \frac{c_1}{c_A}\frac{c_1}{\sqrt{\frac{c_2}{2K_{as}}}}, \quad \text{dar}$$

$$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}} = \frac{K_d}{\sqrt{2K_{as}}} = K = \text{const.}$$

Ecuația este confirmată de datele lui Shilov și Lepin conținute în tabloul XXXII–6 [1].

TABLOUL XXXII–6

Distribuția acidului benzoic între apă (c_1) și benzen (c_2)

c_1	0,00588	0,00884	0,01278	0,01850	0,0280
c_2	0,0441	0,0940	0,1872	0,397	0,795
$K = \frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$	0,0280	0,0288	0,0295	0,0293	0,0314

[1] Y. A. Gerassimov și colab., op. cit.

ECHILIBRUL CHIMIC ÎN SISTEME ETEROGENE

1. FORMULAREA CONSTANTELOR DE ECHILIBRU

Legea echilibrului chimic formulată în cazul sistemelor omogene nu impune limitări asupra comportării fizice a componenților aflați în stări de agregare diferite, astfel că în tratarea echilibrului chimic în sisteme eterogene se respectă criteriile termodinamice generale de echilibru[1]. Dacă în sistemele eterogene la echilibru apar faze pure, ele se caracterizează prin activitatea unitate, iar expresia constantei de echilibru apare formal simplificată. Forma sa depinde de caracteristicile sistemului ca: numărul participanților la reacție, natura lor, stările lor de agregare ș.a.

Fie un sistem eterogen constituit din r substanțe, dintre care o parte sînt gaze (g) (de la 1 la q) și cealaltă parte se află în faze condensate solide sau lichide. Condiția generală de echilibru în raport cu potențialul chimic, $(\Delta^r\mu)_{T,P} = 0$, poate fi formulată ca suma algebrică a potențialelor aparținînd reactanților și produșilor de reacție din sistemul r component ales[2]:

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_i \mu_i = 0$$

Dacă se scindează suma în raport cu starea de agregare a corpurilor, condiția de echilibru poate fi scrisă în forma:

$$\sum_{i=1}^{q} \nu_i \mu_i^g + \sum_{q+1}^{r} \nu_i \mu_i^c = 0$$

Potențialul chimic al fazei gaz — din prima sumă — se substituie conform expresiei consacrate în raport cu fugacitățile corpurilor sau cu presiunile parțiale — dacă nu se semnalează abateri de la idealitate în faza de gaz. Rezultă astfel:

$$RT \sum_{i=1}^{q} \ln P_i^{\nu_i} + \sum_{i=1}^{q} \nu_i \mu_i^0 + \sum_{i=q+1}^{r} \nu_i \mu_i = 0$$

(În această expresie, nu s-a mai indicat în exponentul potențialului chimic tipul fazei). Avînd în vedere definiția constantei de echilibru K_P, se poate scrie:

$$-RT \ln K_P = \sum_{i=1}^{q} \nu_i \mu_i^0 + \sum_{i=q+1}^{r} \nu_i \mu_i$$

---

[1] Rodica Vîlcu, op. cit.
[2] K. G. Denbigh, op. cit.

Primul termen din membrul II al ecuației se referă la potențialele chimice standard, la temperatura T, ale substanțelor din faza de gaz și ale căror presiuni parțiale sînt conținute în expresia lui K_P.

Termenul al doilea se referă la potențialele chimice ale substanțelor în faza condensată. Dacă fazele condensate sînt multicomponente, constanta de echilibru capătă o formulare mixtă, enunțată în paragraful XXXI—3.

În cazul cînd substanțele în fază condensată sînt în stare pură, fiecare potențial chimic este dependent practic numai de temperatură (din cauza incompresibilității corpurilor lichide și solide).

Rezultă astfel:

$$-RT \ln K_P = \sum_{i=1}^{r} \nu_i \mu_i^0 \equiv \Delta^r G_T^0$$

$\Delta^r G_T^0$ reprezintă suma potențialelor chimice standard ale tuturor substanțelor din sistem în starea lor normală de agregare, la presiunea unitate și temperatura T. K_p apare astfel ca o funcție de temperatură și valoarea sa poate fi calculată din energii libere de formare ale substanțelor din sistem, la temperatura T.

Un exemplu tipic de reacție de echilibru desfășurată în mediu eterogen este descompunerea termică a carbonatului de calciu[1]:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CO_2 + CaO$$

legea acțiunii maselor ia forma:

$$K_P = P_{CO_2}$$

avînd în vedere că $a_{CaCO_3} = 1$ și $a_{CaO} = 1$. La o temperatură dată presiunea de echilibru a bioxidului de carbon este constantă și nu depinde de raportul maselor celor două faze solide. Presiunea de echilibru a gazului se numește presiunea de disociere sau de descompunere. Echilibrul de fază prezentat este monovariant, $F = (3 - 1) - 3 + 2 = 1$.

Urmează că, la modificarea arbitrară a unei variabile, de exemplu a temperaturii, presiunea de disociere se modifică conform ecuației van't Hoff, pentru menținerea echilibrului:

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln P_{CO_2}}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta^r H}{RT^2}$$

sau

$$\left(\frac{\partial \ln P_{CO_2}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right)_P = -\frac{\Delta^r H}{R}$$

Entalpia de reacție se evaluează, cunoscînd dependența ($\ln P_{CO_2}$) în funcție de reciproca temperaturii absolute, iar expresia afinității standard a

[1] S. T. Bowden, „The Phase Rule and Phase Reaction", Mc Millan, London, 1938.

procesului chimic este consecinţa formulării izotermei de disociere:

$$\Delta^r G^0 = -RT \ln P_{CO_2}$$

şi

$$A^0 = RT \ln P_{CO_2}$$

sau

$$\Delta^r H^0 - T\Delta^r S^0 = -RT \ln P_{CO_2}$$

Reciproc, presiunea de descompunere se poate exprima în funcţie de mărimile termodinamice disponibile, de exemplu:

$$\log P = \frac{\Delta^r S^0}{4{,}576} - \frac{\Delta^r H^0}{4{,}576\,T}$$

Descompunerile cristalohidraţilor[1] constituie reacţii eterogene tipice. Degradarea termică a unor săruri hidratate, cu pierderea apei de cristalizare, poate avea loc complet sau în trepte:

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 10H_2O$$

În cazul $CuSO_4$ se instalează succesiv echilibrele:

1) $CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O \qquad K_1 = P^2_{H_2O}$

2) $CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O \qquad K_2 = P^2_{H_2O}$

3) $CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + H_2O \qquad K_3 = P_{H_2O}$

Fiecare echilibru este caracterizat de o anumită presiune de descompunere (tensiune de vapori a apei), la o temperatură dată.

Izoterma de degradare a $CuSO_4$ hidratat (fig. XXXIII—1) reprezintă tensiunea de vapori a apei în funcţie de numărul de moli de apă dintr-un

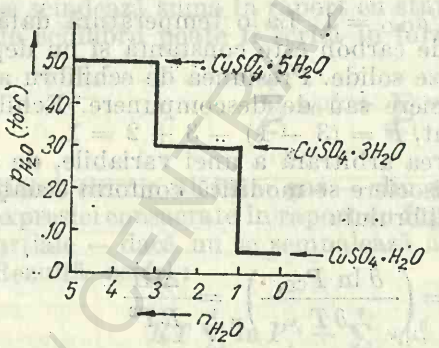


Fig. XXXIII—1. — Deshidratarea izotermă a $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ($t = 50°C$)

mol de sare, pentru cei trei cristalohidraţi, la 50°C. Aceleaşi echilibre se pot studia şi în condiţii izobare, regăsindu-se cele trei forme hidratate ale $CuSO_4$, la temperaturi de descompunere diferite.

Un echilibru eterogen cu importanţă în practica de laborator este:

$$CaCl_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons CaCl_2 + H_2O$$

[1] G. Niac, „Chimie-fizică", Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966.

La o anumită temperatură se instalează o anumită tensiune de vapori a apei, putîndu-se realiza, astfel, tensiuni de vapori de apă foarte exacte. Principiul uscării în exicatoare cu $CaCl_2$ anhidru se bazează pe acest echilibru: dacă se aduce în exicator o substanță umedă, $CaCl_2$ va absorbi apa pînă cînd tensiunea de vapori a apei din exicator ajunge la valoarea de echilibru, corespunzătoare temperaturii ambiante. Dacă substanța trebuie uscată mai mult, este inutil adaosul de $CaCl_2$ anhidru, fiind necesară introducerea altei substanțe de uscare, cu o tensiune de descompunere mai mică, la aceeași temperatură. Comportarea higroscopică sau eflorescentă a sărurilor se explică prin valoarea tensiunii lor de vapori, în raport cu presiunea parțială a vaporilor de apă; dacă presiunea vaporilor de apă din aer este inferioară presiunii de descompunere a cristalohidratului, acesta va pierde treptat apa de cristalizare, comportîndu-se ca o substanță eflorescentă. În cazul unei substanțe higroscopice, care are presiunea de vapori mai mică decît presiunea parțială a vaporilor de apă din atmosferă, apa se condensează pe cristalele substanței, formînd cristalohidrați. Se poate ajunge la o soluție saturată cu tensiunea de vapori mai mică decît cea a vaporilor din aer și substanța se dizolvă în apa condensată din atmosferă. Comportarea sa se numește, în acest caz, delicvescență. Particularitățile de delicvescență și eflorescență nu depind numai de natura substanței, dar și de umiditatea atmosferică.

Echilibrele de formare ale hidrocarburilor, pot fi formulate, în general, astfel:

$$n\text{C(grafit)} + \frac{m}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_m$$

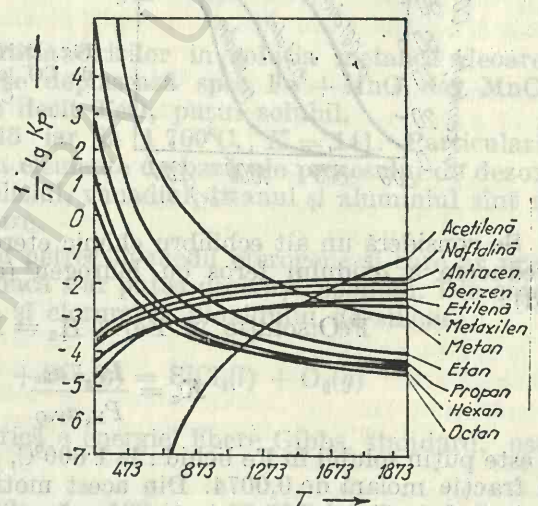


Fig. XXXIII—2. — Echilibre de formare ale unor hidrocarburi.

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_n\text{H}_m}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{m}{2}}}$$

În multe cazuri au fost determinate diagramele de stabilitate, adică variațiile constantelor de echilibru cu temperatura, ca în figura XXXIII—2.

În timp ce hidrocarburile parafinice și naftenice își scad stabilitatea cu creșterea temperaturii, în cazul hidrocarburilor aromatice și olefinice se remarcă o stabilitate care crește cu temperatura. Numărul mare de date disponibile asupra hidrocarburilor își găsesc aplicații importante în industria carburanților și a prelucrării produșilor petroliferi. Din studii de echilibru se pot preciza cu exactitate parametrii care favorizează o anumită reacție față de altele posibile.

O reacție eterogenă cu importanță tehnică deosebită este:

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$$

Constanta sa de echilibru este:

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{x^2 P}{1 - x}$$

x reprezintă fracția molară a CO în amestecul de echilibru. La presiunea de o atmosferă și la 1 200°C, faza gazoasă constă aproape complet din CO, iar sub 700°C, este formată din CO_2 aproape pur. Astfel, la temperatura camerei, oxidul de carbon este nestabil din punct de vedere termodinamic și există numai ca urmare a vitezei foarte mici a reacției $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$, la această temperatură. Creșterea presiunii deplasează reacția schematizată inițial, spre reactanți. Compoziția amestecului gazos de echilibru din această reacție este redată în figura XXXIII—3.

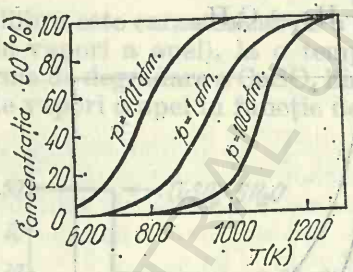


Fig. XXXIII—3. — Conținutul de CO la echilibru, în sistemul $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$.

Se consideră un alt echilibru chimic eterogen, reprezentat de reacția de reducere a oxidului feros cu hidrogen (oxidul este dizolvat în fier lichid):

$$FeO(\text{soluție în Fe}) + H_2 \rightleftharpoons Fe + H_2O$$

$$K_x = \frac{P_{H_2O}\, a_{Fe}}{P_{H_2}\, a_{FeO}}$$

FeO este puțin solubil în Fe lichid: la 1 600°C, solubilitatea sa echivalează cu o fracție molară de 0,0074. Din acest motiv activitatea sa este foarte apropiată de a fierului pur și se egalează cu 1. Se poate substitui a_{FeO} cu x_{FeO}, obținîndu-se

$$K_x = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot x_{FeO}}$$

Cercetări experimentale ale echilibrului arată că raportul P_{H_2O}/P_{H_2} este proporțional cu conținutul în greutate al FeO în soluție și deoarece soluția

este diluată, raportul este proporțional cu fracția molară. Urmează că γ_{FeO} este o cantitate constantă (soluția de FeO în Fe lichid este infinit diluată) care, utilizîndu-se convenția nesimetrică de normare a coeficienților de activitate, a fost substituită mai sus cu valoarea 1. La 1600°C, $K = 113$.

Un alt exemplu de echilibru chimic în mediu eterogen și în faze condensate (lichide și solide) poate fi ilustrat prin coexistența unor metale topite și oxizii lor în topitură:

$$FeO(l) + Mn(l) \rightleftharpoons Fe(l) + MnO(l)$$

Constanta de echilibru a reacției este:

$$K = \frac{x_{Fe}x_{MnO}}{x_{FeO}x_{Mn}}$$

În echilibru se află două soluții lichide și astfel trebuie luate în considerare de fapt numai două concentrații variabile.

Într-adevăr, fiecare fază constă din doi componenți și în consecință $x = 1 - x_{Fe}$ și $x_{MnO} = 1 - x_{FeO}$. Dacă se notează $x_{Fe} = x$ și $x_{FeO} = y$, atunci expresia constantei de echilibru devine:

$$K = \frac{x(1-y)}{y(1-x)}$$

Se poate neglija concentrația oxizilor în soluția metalică deoarece la 1 600—1 700°C echilibrul se deplasează spre Fe + MnO, iar MnO este chiar mai insolubil în Fe decît FeO, puțin solubil.

La 1 600°C, $K = 245$ iar la 1 700°C, $K = 141$. Particularitățile acestui echilibru servesc ca elemente de bază ale procesului de dezoxidare al oțelurilor cu mangan. Siliciul, vanadiul, titanul și aluminiul sînt agenți mai puternici de dezoxidare.

Există reacții care se petrec în medii eterogene și care ar prezenta un mare interes economic dacă s-ar putea declanșa spontan. Din categoria acestor procese face parte și clorurarea dioxidului de siliciu:

$$SiO_2(s) + 2Cl_2(g) = SiCl_4(l) + O_2(g)$$

Variația stoechiometrică a energiei libere Gibbs, standard, asociată reacției este:

$$\Delta_r G^0 = -136{,}9 - (-192{,}4) = 55{,}50 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Valoarea aceasta atestă, că în condițiile semnalate este imposibilă conversia reactanților în produși de reacție. Chiar ridicarea temperaturii în vederea deplasării echilibrului prevăzută de principiul Le Châtellier, nu este suficientă în realizarea $SiCl_4$. Pentru a obține totuși acest corp, s-a recurs la artificiul cuplării reacției de mai sus cu procesul de ardere

al carbonului:

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$$

caracterizat prin variaţia normală a energiei libere,

$$\Delta^r G^0 = -94{,}26 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Din însumarea reacţiilor şi a efectelor energetice corespunzătoare, rezultă:

$$SiO_2(s) + 2Cl_2(g) + C(s) = SiCl_4(l) + CO_2(g)$$

$$\Delta^r G^0 = 55{,}50 - 94{,}26 = -38{,}76 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pe această cale devine posibilă declanşarea reacţiei de obţinere a $SiCl_4$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A CONSTANTELOR DE ECHILIBRU

Determinarea experimentală a constantelor de echilibru[1-3] se bazează pe determinări analitice ale compoziţiei amestecului de reacţie la echilibru. În determinările analitice trebuie luate măsuri de eliminare a perturbaţiilor, care ar putea afecta compoziţia de echilibru în urma faptului că analiza se efectuează în alte condiţii decît cele în care s-a stabilit echilibrul. Conservarea compoziţiei de echilibru poate fi obţinută prin „îngheţarea echilibrului", realizată prin răcirea bruscă a sistemului şi implicit scăderea puternică a vitezei de reacţie (stoparea reacţiei). Pe această cale amestecul îşi menţine compoziţia de echilibru şi poate fi analizat prin metodele sale mai potrivite în funcţie de proprietăţile sistemului.

Pentru reacţii care evoluează în regimuri termice speciale, metoda îngheţării echilibrului poate fi înlocuită prin variante de lucru, ca:

— Metoda dinamică a curentului de pătrundere, în care amestecul gazos aflat într-un reactor fierbinte este lăsat, după stabilirea echilibrului, să se scurgă rapid printr-un capilar, încît să atingă în timp scurt temperatura camerei. La această temperatură evoluţia reacţiei considerate trebuie să fie atît de lentă încît să nu se sesizeze analitic nici o diferenţă faţă de compoziţia de echilibru.

— Metoda dinamică a filamentului fierbinte în care sistemul se răceşte de la sine şi deci se realizează stabilizarea sa la echilibru la temperatura ambiantă.

— Metoda circulaţiei este o altă variantă a metodei dinamice, aplicată în studiul echilibrelor eterogene solid-gaz. Amestecul gazos este recirculat — în circuit închis — peste faza solidă aflată într-un cuptor, pînă la atingerea echilibrului. Amestecul se răceşte prin procedeul şi cu efectele descrise la metoda curentului de pătrundere.

Determinarea concentraţiilor se poate face fie pe cale chimică, fie prin metode fizice. Metodele fizice implică cunoaşterea proprietăţii adecvate prin care urmează să fie măsurată compoziţia. Alegerea metodei este determinată de proprietăţile participanţilor la reacţie. Astfel, de exemplu, metodele optice pot fi utilizate în funcţie de domeniul de absorbţie spectrală, de activitatea optică, de diferenţa dintre indicii de refracţie ai participanţilor la reacţie. Un loc deosebit de important în stabilirea compoziţiilor de echilibru, în special pentru reacţiile organice, îl prezintă metoda cromatografică.

---

[1] K. Jellinek, op. cit.
[2] Ya Gerassimov, op. cit.
[3] S. Sternberg, F. Daneş, „Termodinamică aplicată", Edit. Academici Bucureşti, 1978.

Echilibrul reacţiilor care evoluează în soluţii de electroliţi, se poate dune în evidenţă prin valori de conductivităţi electrice sau prin măsurarea tensiunilor electromotoare. În cazul particular al reacţiilor de schimb izotopic se aplică frecvent spectrometria de masă care conduce la o precizie pînă la 1% în conţinutul de izotopi (cu condiţia ca acest conţinut să nu fie excesiv de mic, sub 1%).

Pentru reacţiile în gaze care au loc cu modificarea numărului de moli, presiunea totală a amestecului de reacţie este o măsură a atingerii echilibrului.

În cazul aplicării metodelor fizice, se cere ca în exprimarea dependenţei dintre o proprietate măsurată, φ, şi compoziţia sistemului, termenii încrucişaţi să aibă o pondere foarte mică, astfel ca:

$$\sum_{i=1}^{i=N}\sum_{j=i+1}^{j=N} n_i n_j \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial n_i \partial n_j}\right)_{T,P,n} \ll \sum_{i=1}^{i=N} n_i^2 \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial n_i^2}\right)_{T,P,n} + \sum_{i=1}^{i=N} n_i \left(\frac{\partial\varphi}{\partial n_i}\right)_{T,P,n}$$

Astfel φ reprezintă valoarea numerică a proprietăţii fizice măsurate, iar N componenţii fazei considerate (inclusiv componenţii inerţi).

Pentru determinarea experimentală a constantelor de echilibru nu trebuie determinate concentraţiile tuturor componenţilor şi este suficientă cunoaşterea unui număr de concentraţii ale unor componenţi independenţi, egal cu numărul reacţiilor independente din sistem. Astfel pentru sisteme cu o singură reacţie chimică, trebuie determinată concentraţia unui singur component judicios ales, pentru a imprima precizia necesară în calcularea celorlalte concentraţii ale participanţilor la reacţie (evident dacă sînt cunoscute concentraţiile iniţiale).

Dacă variaţia relativă a cantităţii unei faze este mare în cursul reacţiei, este necesară verificarea faptului dacă aceasta nu a fost consumată integral, pentru că în acest caz există posibilitatea ca echilibrul de reacţie să nu fi fost atins.

Independent de metoda aplicată (chimică sau fizică) în caracterizarea experimentală a echilibrului chimic, se impune o verificare a stabilităţii sale, prin reproducerea repetată a stării de echilibru prin procedee bilaterale: atingerea sa atît prin reacţia directă, cît şi prin cea inversă, sau lucrînd cu timpi de echilibrare diferiţi, prin urmărirea procesului chimic într-un singur sens pînă la intrarea sistemului în regim de echilibru şi regăsirea, evident a aceloraşi concentraţii ale participanţilor la reacţie, la condiţii date ale parametrilor de stare.

ECHILIBRUL CHIMIC ÎN SISTEME CU MAI MULTE REACȚII CHIMICE INDEPENDENTE

Tratarea echilibrului chimic prezentată în paragrafele precedente pe căile termodinamicii fenomenologice și statistice, conferă mărimilor asociate reacțiilor de echilibru o semnificație fizică clară și asigură criterii unitare pentru caracterizarea unui proces la echilibru sau chiar a unui număr restrîns de reacții simultane, în aceste condiții. Dacă se lucrează însă în sisteme complexe, cu un număr mare de specii chimice — de exemplu de ordinul a sute de corpuri — și în care pot avea loc simultan, multe reacții chimice independente, metodele tradiționale de studiu, legate strict de chimismul proceselor, apar insuficiente. Pentru astfel de situații au fost dezvoltate metode de calcul numeric, realizabile numai cu calculatoare de mare capacitate, în care se apelează la un număr restrîns de idei fizice generalizatoare, fundamentate tot termodinamic, dar finalizate prin calcul.

Încă din anul 1947 s-au manifestat preocupări de evaluare a compozițiilor de echilibru în sisteme multicomponente, cînd Brinkley[1] a propus prima metodă generală de calcul. În timp, domeniul a fost permanent îmbogățit cu lucrări tratînd diferite aspecte ale problemei, îndeosebi perfecționări în metodele de calcul[2–12]; unele contribuții în această direcție conțin și programele de calcul elaborate în acest sens[12]. Optimizarea proceselor cu reacții chimice, impune cunoașterea compoziției la echilibru și influența diverșilor factori asupra poziției echilibrului.

---

[1] E. S. Brinkley, *J. Chem. Phys.*, **15**, 107 (1947); *Ind. Eng. Chem.*, **43** 2471 (1951).
[2] F. J. Zelenik, S. Gordon, *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 27 (1968).
[3] F. van Zeggeren, S. H. Storey, „The Computation of Chemical Equilibria", Cambridge Univ. Press, London, 1970.
[4] M. Klein, in „Physical Chemistry. An Advanced Treatise", H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, Edts., vol. I, Acad. Press, N. Y., 1971, p. 489.
[5] R. Holub, P. Vonka, „The Chemical Equilibrium in Gaseous Systems", Akad. Prague, 1975.
[6] N. F. Stepanov, M. E. Erl'kina, G. G. Filipov, „Methods of linear Algebra in Physical Chemistry", Izd. Moskow, 1976.
[7] W. R. Smith, in „Theoretical Chemistry" : Advances and Perspectives", vol. 5, Academic Press, New York, 1980, p. 185.
[8] E. J. Henley, E. M. Rosen, „Material and Energy Balances Computations", J. Wiley, New York, 1969.
[9] R. E. Balzhiser, M. R. Samuels, J. D. Eliassen, „Chemical Engineering Thermodynamics", Pretince-Hall, New York, 1972.
[10] O. Smighelschi, A. Voinaroschi, „Optimizarea proceselor în industria chimică", Edit. tehnică, București, 1978.
[11] V. N. Huff, S. Gordon, V. E. Morell, *Natl. Adv. Comm. Aeronaut, Rep.* 1037, 1951
[12] N. B. White, S. M. Johnson, G. B. Danzig, *J. Chem. Phys.*, **28**, 751 (1958).

1. NOŢIUNI INTRODUCTIVE ÎN FORMULAREA MATEMATICĂ A ECHILIBRULUI CHIMIC ÎN SISTEME CU REACŢII INDEPENDENTE

Problema echilibrului chimic se poate asimila cu prevederea ultimei stări posibile a unui sistem cu reacţii chimice, din caracteristicile sale iniţiale, presupuse cunoscute. De fapt, se caută obţinerea funcţiei termodinamice caracteristice sistemului la echilibru, $(\Phi_{a,b})_e$:

— la compoziţia de echilibru — din funcţia $\Phi_{a,b}$, proprie stării iniţiale;

— la compoziţia iniţială (a şi b sînt parametrii de stare asociaţi funcţiei Φ).

Se admite că problema echilibrului chimic are o soluţie unică. Pentru formularea sa matematică este esenţială alegerea unui număr de componenţi de referinţă (chimic independenţi în sensul legii fazelor), cu ajutorul cărora să poată fi generat sistemul prin reacţii independente.

Brinkley [1-8] are meritul de a fi stabilit un criteriu analitic riguros privind alegerea componenţilor de referinţă. Astfel s-a deschis accesul tehnicilor moderne de calcul în soluţionarea problemei echilibrului chimic.

Pentru a găsi numărul componenţilor de referinţă, se analizează modul de satisfacere al legii conservării masei într-un sistem cu reacţie chimică, închis, în fază de gaz, alcătuit din N componenţi, $A_1, A_2, \ldots, A_N$, în cantităţile $n_1, n_2, \ldots, n_N$ (moli). În notaţia matriceală, compoziţia sistemului poate fi scrisă printr-un vector-compoziţie, $\boldsymbol{N}$:

$$\boldsymbol{N} = \left\| \begin{matrix} n_1 \\ n_2 \\ \vdots \\ n_N \end{matrix} \right\| \qquad \boldsymbol{N}^0 = \left\| \begin{matrix} n_1^0 \\ n_2^0 \\ \vdots \\ n_N^0 \end{matrix} \right\| \qquad \text{(XXXV, 1—1)}$$

Se presupune cunoscut vectorul $\boldsymbol{N}^0 = \left\| \begin{matrix} n_1^0 \\ n_2^0 \\ \vdots \\ n_N^0 \end{matrix} \right\|$, în starea iniţială a sistemului.

În sistemul definit, masa totală se conservă, prin conservarea masei speciilor atomice, B_j, nu şi a masei componenţilor chimici reali, A_i, astfel că se disting două modalităţi de redare cantitativă a legii conservării masei:

a) prin conservarea masei speciilor atomice, ceea ce permite definirea unui invariant de reacţie, prin vectorul

$$\boldsymbol{B} = \left\| \begin{matrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_E \end{matrix} \right\| \qquad \text{(XXXV, 1—2)}$$

---

[1] R. Aris, *Arch. Rational Mech. and Anal.*, **19**, 81—99 (1965).

[2] H. J. Hancock, T. S. Motzkin, Proc. Ist. Conf. High. Temp. Systems, 82—9, 1960.

[3] N. Z. Shapiro, L. S. Shapley, RANDOC Corp. Memo 3935—I—PR, AD—605919

[4] D. B. Shear, *J. Chem. Phys.*, **48**, 4144 (1968).

[5] S. R. Brinkley, *J. Chem. Phys.*, **14**, 563 (1946).

[6] S. R. Brinkley, op. cit.

[7] S. R. Brinkley, în „Combustion Processes", vol. II, Princeton Univ. Press, Princeton New Jersey, 1963, p. 64.

[8] S. R. Brinkley, H. J. Kandiner, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 850 (1950).

ale cărui elemente sînt numerele de atomi-gram, b_j, din fiecare din cele E specii atomice, B_j;

b) ca invarianță a masei, în fiecare din cele R reacții din sistem.

Pentru precizarea notațiilor, se vor detalia pe rînd cele două formulări ale legii conservării masei.

Dacă se notează cu m_j masa atomică a componentului B_j și cu a_{ij} numărul de atomi care sînt conținuți în specia moleculară C_i avînd masa molară M_i, atunci se poate scrie:

$$M_i = \sum_{j=1}^{E} a_{ji} n_j \quad (i = 1, 2, \ldots, N) \qquad \text{(XXXV, 1—3)}$$

Dacă vom defini matricea maselor molare:

$$M = \| M_1, M_2, \ldots, M_N \|$$

matricea atomică prin:

$$A = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} \ldots a_{1E} \\ a_{21} & a_{22} \ldots a_{2E} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_{N1} & a_{N2} \quad a_{NE} \end{Vmatrix}$$

și matricea maselor atomice prin:

$$m = \| m_1, m_2, \ldots, m_N \|$$

atunci relațiile pot fi scrise în forma:

$$M = m \cdot A \qquad \text{(XXXV, 1—4)}$$

Masa totală a sistemului poate fi redată prin componenții A_i sau prin speciile atomice B_j, astfel că se poate scrie:

$$M = MN^0 = mB \qquad \text{(XXXV, 1—5)}$$

Din relațiile precedente, se obține:

$$mAN = mB \qquad \text{(XXXV, 1—6)}$$

Deoarece toate cantitățile $m_j > 0$, rezultă din ecuația (XXXV, 1—6):

$$AN = B \qquad \text{(XXXV, 1—7)}$$

Deoarece B și matricea atomică A sînt invarianți în sistemul considerat, se poate retranscrie relația (XXXV, 1—7), în forma:

$$AN = AN^0 \qquad \text{(XXXV, 1—8)}$$

BCUJAS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Relația (XXXV, 1—7) conține criteriul căutat, descoperind numărul de ecuații de dependență posibile pentru sistemul considerat și anume:

— numărul componenților de referință, C, egal cu numărul de relații de dependență;

$$C = \text{rang}\,(A); \qquad \text{(XXXV, 1—9)}$$

— numărul reacțiilor independente, R, egal cu numărul de variabile dependente:

$$R = N - \text{rang}\,(A) \qquad \text{(XXXV, 1—10)}$$

$$\text{rang}\,(A) \leqslant E.$$

Ne vom ocupa în continuare numai de cazul $\text{rang}(A) = E$. Excepție de la cazul ales prezintă, de exemplu, sistemele cu specii chimice cu aceeași formulă brută; alchene, izomeri, polimeri etc.

Deși în deducerea criteriului de determinare a numărului de componenți de referință s-a folosit corelația intimă dintre componenți și speciile atomice, alegîndu-le pe acestea din urmă drept componenți de referință, alegerea nu este obligatorie; de multe ori se dovedește chiar neconvenabilă. În principiu, nu natura componenților de referință este impusă, ci numărul lor, adică în terminologia lui Brinkley, doar spațiul vectorial este invariant, nu și natura elementelor lui.

În formularea (b) se alege drept unitate o reacție chimică între speciile reale A_i, pentru care se definește matricea stoechiometrică:

$$W = \begin{Vmatrix} \nu_{11} & \nu_{12} \cdots \nu_{1N} \\ \nu_{21} & \nu_{22} \cdots \nu_{2N} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \nu_{k1} & \nu_{k2} \quad \nu_{kN} \end{Vmatrix} \qquad \text{(XXXV, 1—11)}$$

unde ν_{ki} este coeficientul stoechiometric al componentului A_i în reacția k.

Considerînd legea de conservare a masei pentru o reacție chimică, ea se formulează în modul următor:

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{ki} M_i = 0 \quad (k = 1, 2, \ldots, k) \qquad \text{(XXXV, 1—12)}$$

sau

$$W \cdot M^T = 0 \qquad \text{(XXXV, 1—13)}$$

Avînd în vedere relația (XXXV, 1—4), ecuația (XXXV, 1—13) devine:

$$W \cdot A^T \cdot m^T = 0 \qquad \text{(XXXV, 1—14)}$$

Deoarece toate valorile m_j satisfac condiția $m_j > 0$, rezultă că pentru respectarea relației (XXXV, 1—14) trebuie ca totdeauna să se îndeplinească egalitatea:

$$W \cdot A^T = 0 \qquad \text{(XXXV, 1—15)}$$

Pentru o matrice A dată, există o infinitate de matrice W, care satisfac ecuația (XXXV, 1—14).

Compararea formulărilor matematice ale legii conservării masei în sistemele cu reacție chimică, (XXXV, 1—8) și (XXXV, 1—15), permite unele constatări și definiții.

Astfel, dacă se reiau relațiile (XXXV, 1—8) și (XXXV, 1—15) în forma:

$$A \cdot N - AN^0 = (0) \quad (0) \text{ vector coloană nul cu } E \text{ elemente} \qquad \text{(XXXV, 1—16)}$$

$$A \cdot W^T = 0 \quad (0) \text{ matrice nulă cu } E \text{ linii și } R \text{ coloane} \qquad \text{(XXXV, 1—17)}$$

se observă că poate fi găsit un vector coloană λ, cu k elemente, λ_k, astfel încît:

$$N - N^0 = W^T \cdot \lambda_k \qquad \text{(XXXV, 1—18)}$$

Dacă se iau în considerare semnificațiile matricelor din ultima relație, rezultă că λ este vectorul variabilelor de progres ale sistemului considerat.

Scrisă pe elemente, relația (XXXV, 1—18) devine:

$$n_i = n_i^0 + \sum_{k=1}^{R} \nu_{ki} \lambda_k \qquad \text{(XXXV, 1—19)}$$

În această relație se regăsește binecunoscuta definiție a gradului de avansare al reacției, dată de de Donder.

În afara definiției vectorului λ, relațiile (XXXV, 1—17) și (XXXV, 1—18) conduc la observația că matricea W și în consecință, vectorul λ nu sînt univoc determinate în ceea ce privește natura elementelor, ci doar sub aspectul dimensiunilor matricelor. Din această interpretare a relației (XXXV, 1—17) apare problema explicitării unui mecanism de transformare a unei matrice stoechiometrice în alta [1].

2. FORMULĂRI ALE PROBLEMEI ECHILIBRULUI CHIMIC

CORELAREA CONDIȚIILOR TERMODINAMICE DE ECHILIBRU CU FORMULAREA MATEMATICĂ

Dintre funcțiile termodinamice caracteristice, cea mai convenabilă formulării matematice a echilibrului chimic este potențialul termodinamic Gibbs, $G(T, P,$ compoziție). Situația aceasta este justificată de exemplificările conținute în capitolele anterioare din care rezultă două concluzii:

— pe de o parte, parametrii de stare a și b (prin care se pun restricțiile exterioare) sînt parametrii de forță T și P, pereche de variabile foarte frecvent întîlnită în practica chimică;

— pe de altă parte, majoritatea rezultatelor termodinamice sînt redate cu ajutorul acestei funcții.

[1] Rodica Vîlcu, A. Dobrescu, „Termodinamica proceselor ireversibile" (v. Anexe de calcul matricial), Edit. tehnică, București, 1982.

Pentru sistemul considerat, condiția termodinamică de echilibru cere ca energia liberă Gibbs a sistemului să fie minimă:

$$G_{T,P}(n_1, n_2, \ldots, n_N) = \text{minim} \qquad \text{(XXXV, 2—1)}$$

Deoarece mărimile parțial molare au sens numai în sisteme cu componenți chimici independenți, condiție neîndeplinită de sistemele cu reacție chimică, se admite că reacția chimică decurge cvasistatic, asigurînd astfel o independență virtuală componenților și în consecință, posibilitatea redării energiei libere Gibbs printr-o relație de aditivitate pentru toți componenții:

$$G_{T,P} = G_{T,P}(n_1, n_2, \ldots, n_N) = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i \qquad \text{(XXXV, 2—2)}$$

Artificiul admis impune unele restricții în raport cu vectorul de comparație N, care să reflecte dependența chimică reală dintre componenți. În ultimă instanță această dependență diferențiază echilibrele în sisteme fără reacție chimică, de echilibrul chimic.

Restricțiile amintite sînt exact cele introduse de specificitatea legii conservării masei în sistemele cu reacție chimică și care pot fi incluse în problema echilibrului chimic fie în forma (XXXV, 1—7) / (XXXV, 1—8) fie în forma (XXXV, 1—18)/(XXXV, 1—19).

În afara restricțiilor impuse de natura cvasistatică a procesului, există și restricția fizică[1,2],

$$n_i \geqslant 0 \qquad \text{(XXXV, 2—3)}$$

adică numerele de moli nu pot fi negative.

În concluzie, problema echilibrului chimic se poate pune în două moduri și anume:

1) $$\min \left\{ G = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i \,\middle|\, \sum_{i=1}^{N} a_{ji} n_i = b_j \,;\quad (j = 1, 2, \ldots, E)\,;\ n_i \geqslant 0 \right\} \qquad \text{(XXXV, 2—4)}$$

având ca soluție vectorul $N^{eq} = (n_1^{eq}, n_2^{eq}, \ldots, n_N^{eq})^T$. În această formulare care sintetizează relațiile (XXXV, 1—7) și (XXXV, 2—1), problema echilibrului chimic este o problemă de *optimizare*, pentru care literatura de specialitate oferă foarte mulți algoritmi de rezolvare.

2) $$\min \{G(\lambda) \mid n_i(\lambda) \geqslant 0, \quad (i = 1, 2, \ldots, N)\} \qquad \text{(XXXV, 2—5)}$$

Expresia are ca soluție directă vectorul $\lambda^{eq} = (\lambda_1^{eq}, \lambda_2^{eq}, \ldots, \lambda_k^{eq})^T$ și implicit vectorul $N^{eq} = (n_1^{eq}, \ldots, n_N^{eq})^T$.

Formularea (2) sintetizează relațiile (XXXV, 1—18), (XXXV, 1—19), (XXXV, 2—1) — (XXXV, 2—3) și este o problemă de sistem de ecuații neliniare.

---

[1] E. A. Guggenheim, „Thermodynamics", North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957.

[2] R. Haase, in „Physical Chemistry" vol. I, Ed. H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, Academic Press, New York, London, 1971.

Deoarece relația :

$$\frac{\partial G_{T,P}}{\partial \lambda_k} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial G_{T,P}}{\partial n_i}\right) \cdot \left(\frac{\partial n_i}{\partial \lambda_k}\right) = 0 \quad (k = 1, 2, \ldots, R) \quad \text{(XXXV, 2—6)}$$

este echivalentă cu expresia :

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{ki} \mu_i = 0, \quad k = 1, 2, \ldots, R \qquad \text{(XXXV, 2—7)}$$

deci cu formularea tradițională a problemei echilibrului chimic, care evidențiază constantele de echilibru, formularea (2) se numește „*metoda constantelor de echilibru*". Această abordare este exploatată de asemenea numeric, dar într-o măsură mai restrînsă decît formularea (XXXV, 2—4).

3. SCHIMBAREA GRUPULUI DE COMPONENȚI DE REFERINȚĂ

Legea conservării masei în sistemele cu reacții chimice a scos în evidență criteriul de determinare al numărului de componenți de referință, definindu-se sistemul prin matricea sa atomică A, respectiv prin matricea stoechiometrică W.

În paragrafele anterioare s-a restrîns problema la sisteme pentru care :

$$N > E$$

$$C = E = \text{rang}(A) = \text{nr. specii de referință}$$

Pentru aceste sisteme, numărul componenților fiind mai mare decît cel al speciilor necesare ca specii de referință, rezultă că pot fi alese diferite combinații de C specii din cele N prezente în sistem, fără a afecta principial soluția matematică a echilibrului chimic. Schimbarea unui grup de componenți de referință este de multe ori dorită pentru a îmbunătăți precizia soluției matematice (ex. sisteme cu componenți în concentrație foarte mică etc.).

Din punct de vedere matematic, modalitatea de schimbare a grupului de componenți de referință C, într-un grup de alți C componenți de referință este echivalentă cu problema trecerii de la matricea atomică A la matricea stoechiometrică W. Într-adevăr, redarea sistemului prin matricea atomică A reprezintă de fapt alegerea speciilor atomice drept specii de referință.

Pentru simplificarea argumentației, se vor particulariza relațiile (XXXV, 1—12) ca relații de obținere a speciilor dependente A_d, din specii independente A_i, atribuind în acest scop coeficienților stoechiometrici și speciilor dependente valoarea δ_{kd}, unde δ_{kd} reprezintă simbolul Kronecker :

$$\delta_{kd} = \begin{cases} 1 & k = d \\ 0 & k \neq d \end{cases}$$

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{ki} A_i = \sum_{i=1}^{C} \nu_{ki} A_i + \sum_{d=1}^{N-C} \delta_{kd} C_d \quad k = 1, 2, \ldots, R = N - C$$

(XXXV, 3—1)

Această particularizare corespunde partiționării matricei stoechiometrice W în două blocuri, unul corespunzător speciilor dependente, W_{dep} cu elemente δ_{kd_j}, deci o matrice pătrată unitate de rang $(N - C)$ și al doilea, corespunzător speciilor independente, W_{indep}:

$$W = \| W_{dep} | W_{indep} \| \qquad \text{(XXXV, 3—2)}$$

$$W_{dep} = U \text{ unde } U \text{ este matricea unitate.} \qquad \text{(XXXV, 3—3)}$$

Cu această simplificare, se poate rezolva ecuația (XXXV, 1—15), în urma partiționării matricei A după același criteriu:

$$A = \| A_{dep} | A_{indep} \| \qquad \text{(XXXV, 3—4)}$$

Ecuația (XXXV, 1—15) devine:

$$W \cdot A^T = \| W_{dep} | W_{indep} \| \cdot \| A^T_{dep} | A^T_{indep} \| = 0 \qquad \text{(XXXV, 3—5)}$$

Efectuînd operațiile, rezultă

$$\| W_{dep} \| \| A_{dep} \|^T + \| W_{indep} \| \| A_{indep} \|^T = 0 \qquad \text{(XXXV, 3—6)}$$

Dacă matricea pătrată A^T_{indep} nu este singulară, se obține:

$$W_{indep} = - W_{dep} \cdot A^T_{dep} (A^T_{indep})^{-1} \qquad \text{(XXXV, 3—7)}$$

În concluzie, opțiunea pentru un anumit grup de componenți de referință, prin partiționarea corespunzătoare a matricelor A duce la obținerea noii matrice stoechiometrice.

$$W = \| W_{dep} | W_{indep} \| \qquad \text{(XXXV, 3—8)}$$

Asemenea transformări sînt prevăzute în programele de rezolvare a problemei echilibrului chimic[1—7].

4. EXEMPLIFICAREA FORMALISMULUI UTILIZAT

Limbajul matriceal utilizat se va ilustra cu ajutorul unui sistem simplu, ușor de tratat în cadrul abordării clasice a problemei echilibrului chimic, pentru a pune în evidență echivalența limbajelor.

---

1) S. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197 (1972).
2) F. B. Boynton, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1880 (1960).
3) R. H. Boll, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1108 (1961).
4) R. V. Sanderson, H. H. Y. Chien, *Ind. Eng. Chem. Process. Dess. Develop.*, **12**, 81 (1973).
5) R. A. Heidemann, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1517 (1978).
6) R. Gautam, W. D. Seider, *AIChE Journal*, **25**, 991, 999, 1006 (1979).
7) A. K. Lahiri, *Fluid Phase, Equil.*, **3**, 113 (1979).

Se consideră un amestec în care la echilibru se apreciază prezența speciilor CO, H_2, H_2O, CH_3OH și C_2H_6.

Pentru acest sistem:

$$N = \begin{Vmatrix} n_{CO} \\ n_{H_2} \\ n_{H_2O} \\ n_{CH_3OH} \\ n_{C_2H_6} \end{Vmatrix}; \quad N^0 = \begin{Vmatrix} n^0_{CO} \\ n^0_{H_2} \\ n^0_{H_2O} \\ n^0_{CH_3OH} \\ n^0_{C_2H_6} \end{Vmatrix};$$

$A =$

j/i	CO	H_2	H_2O	CH_3OH	C_2H_6
C	1	0	0	1	2
H	0	2	2	4	6
O	1	0	1	1	0

$N = 5$

$E = 3$

$C = \text{rang } A = E = 3 \qquad R = N - \text{rang } A = 2$

$$B = \begin{Vmatrix} b_C \\ b_H \\ b_O \end{Vmatrix} \qquad m = (m_C = 12,\ m_H = 1,\ m_O = 16)$$

$$M = \| M_{CO}=28,\ M_{H_2}=2,\ M_{H_2O}=18,\ M_{CH_3OH}=32,\ M_{C_2H_6}=30 \|$$

Alegerea speciilor independente se va face în două moduri, pentru a ilustra și problema transformării setului de componenți independenți:

(a) CO, H_2 și H_2O independenți; CH_3OH și C_2H_6 dependenți

(b) H_2, H_2O, CH_3OH, independenți; CO și C_2H_6 dependenți

Obligăm $W_{dep} = U$

(a) $A = \| A_{dep} | A_{indep} \| = A =$

	CO	H_2	H_2O	CH_3OH	C_2H_6
C	1	0	0	1	2
H	0	2	2	4	6
O	1	0	1	1	0
	A_{indep}			A_{dep}	

$$A^T_{indep} = \begin{Vmatrix} & C & H & O \\ CO & 1 & 0 & 1 \\ H_2 & 0 & 2 & 0 \\ H_2O & 0 & 2 & 1 \end{Vmatrix}; \quad A^T_{dep} = \begin{Vmatrix} & C & H & O \\ CH_3OH & 1 & 4 & 1 \\ C_2H_6 & 2 & 6 & 0 \end{Vmatrix}$$

$A_{indep} = 2$

$$A^{T-1}_{indep} = \frac{1}{2} \begin{Vmatrix} 2 & 2 & -2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 2 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{Vmatrix}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$A_{dep}^{T} \cdot A_{indep}^{T-1} = \begin{Vmatrix} 1 & 4 & 1 \\ 2 & 6 & 0 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} CO & H_2 & H_2O \\ 1 & 2 & 0 \\ 2 & 5 & -2 \end{Vmatrix}$$

$$W_{dep} = \begin{matrix} \\ CH_3OH \\ C_2H_6 \end{matrix} \begin{matrix} CH_3OH & C_2H_6 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{matrix}$$

$$W_{indep} = -\, W_{dep} \cdot A_{dep}^{T} \cdot A_{indep}^{-1} = \begin{Vmatrix} -1 & -2 & 0 \\ -2 & -5 & +2 \end{Vmatrix}$$

$$W = W_{dep} \cdot W_{indep} = \begin{matrix} \\ CH_3OH \\ C_2H_6 \end{matrix} \begin{matrix} CH_3OH & C_2H_6 & CO & H_2 & H_2O \\ 1 & 0 & -1 & -2 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -5 & 2 \end{matrix}$$

Reacţiile :

(1) $\quad CH_3OH - CO - 2H_2 = 0$

(2) $\quad C_2H_6 + 2H_2O - 2CO - 5H_2 = 0$

Vectorii de reacţie :

$$\xi_1 = \begin{matrix} CH_3OH & C_2H_6 & CO & H_2 & H_2O \\ 1 & 0 & -1 & -2 & 0 \end{matrix}$$

$$\xi_2 = \| 0, \quad 1, \quad -2, \quad -5, \quad 2 \|$$

(b) $A = \| A_{dep} | A_{indep} \| =$

	H_2	H_2O	CH_3OH	CO	C_2H_6
C	0	0	1	1	2
H	2	2	4	0	6
O	0	1	1	1	0
	A_{indep}			A_{dep}	

5. REZOLVAREA NUMERICĂ A PROBLEMEI ECHILIBRULUI CHIMIC

Cele două formulări generalizate ale problemei echilibrului chimic, o înscriu matematic în tehnicile de optimizare, respectiv în tehnicile de rezolvare a sistemelor de ecuaţii neliniare.

Opţiunea pentru un aspect matematic sau altul este o chestiune de preferinţă, cele două formulări fiind principial echivalente[1,2,3].

[1] E. S. Brinkley, Kinet. Equilibria. Performance High. Temp. Syst., Proc. Conf. Ist., 1959, Butterworth, Washington, D. C., p. 73.
[2] J. J. Hammett, ibidem, p. 185.
[3] A. Hochstim, ibidem, p. 39.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În fiecare din cele două metode se poate urma o tratare legată de specificitatea unui anumit sistem, sau o tratare mai generală.

Abordările legate de natura sistemului s-au aplicat mai frecvent în epoca de început a dezvoltării tehnicilor de calcul, cînd capacitatea limitată a calculatoarelor impunea reducerea numărului ecuațiilor de rezolvat. De asemenea, de multe ori, natura sistemului permite unele simplificări (cum ar fi concentrații mici în unele specii) demne de luat în considerare, mai ales pentru studiul preliminar al sistemului la echilibru[1].

Este interesant de menționat că și tratarea de tip „sistem de ecuații neliniare" este de cele mai multe ori soluționată numeric prin tehnici de optimizare, prin reformularea problemei, ca problemă de minimizare a unei funcții de eroare corespunzătoare[2].

Deci, indiferent de încadrarea matematică a problemei echilibrului chimic, în final, rezolvarea numerică constă în minimizarea unei funcții multivariabile, adică în găsirea minimului absolut al lui Φ (fig. XXXV—1). Din acest motiv, rezolvarea concretă a problemei se diversifică și mai mult, pe două direcții:

a) prin funcția ce se minimăsoară,

b) prin criteriul de convergență ales (se știe că nu există restricții asupra parcurgerii suprafeței G, din figura XXXV—1 cu condiția să existe teste care să permită sesizarea stingerii minimului).

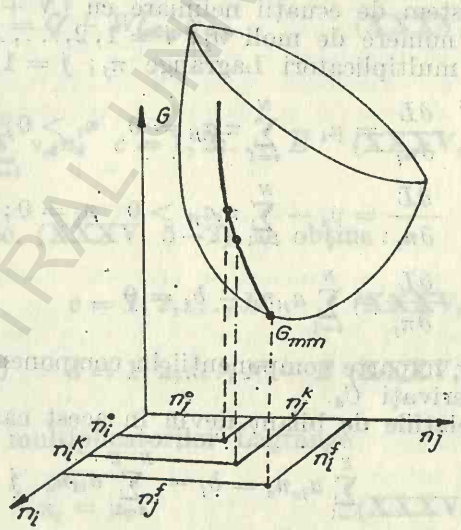


Fig. XXXV—1. — Suprafața entalpiei libere, G, în spațiul numerelor de moli (n_i, n_j).

La aspectele semnalate pentru obținerea compoziției de echilibru în condițiile (a) și (b) impuse, se mai adaugă tratările care ridică restricția de sistem ideal.

Multitudinea factorilor care determină în final opțiunea pentru o tehnică numerică particulară, ar impune o prezentare critică completă

---

[1] F. C. Hansen, NASA Rep. TN 4150 (1960).

[2] A. S. Householder, „Principles of Numerical Analysis", Mc Graw Hill, New York,

a algoritmilor utilizați în prezent. În literatura domeniului există încercări de inventariere și comparație critică a metodelor numerice în vigoare[1-7], dar pînă în prezent nu s-a putut încă desprinde un criteriu aprioric de acordare a tehnicilor optime cu sistemul chimic de rezolvat. La această situație contribuie în măsură importantă și lipsa acută de date experimentale de comparație, care să confirme direct calitatea tehnicilor de calcul utilizate.

Pentru a ilustra rezolvarea problemei echilibrului chimic se alege algoritmul lui Brinkley și algoritmul RAND, în varianta propusă de White și colab.

5.1. METODA BRINKLEY APLICATĂ LA SISTEME IDEALE

Această metodă minimizează direct funcția G a sistemului, prin multiplicatori Lagrange.

Lagrangeanul corespunzător formulării (XXXV, 2–4) cu restricțiile ($n_i > 0$), se poate scrie în forma:

$$L(n_i, \pi_j) = \sum_{i=1}^{N} n_i\mu_i + \sum_{j=1}^{E} \pi_j \left(-\sum_{i=1}^{N} a_{ji}n_i + b_j \right) \quad \text{(XXXV, 5–1)}$$

π_j sînt multiplicatorii Lagrange.

Aplicarea condițiilor de staționaritate funcției Lagrange, conduce la un sistem de ecuații neliniare cu $(N + E)$ necunoscute:

N numere de moli n_j; $i = 1, 2, \ldots, N$

E multiplicatori Lagrange π_j; $j = 1, 2, \ldots, E$

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = \mu_i - \sum_{i=1}^{N} \pi_j a_{ji} = 0 \quad n_i > 0; j = 1, 2, \ldots E \quad \text{(XXXV, 5–2)}$$

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = \mu_i - \sum_{i=1}^{N} \pi_j a_{ji} > 0 \quad n_i = 0; j = 1, 2, \ldots E \quad \text{(XXXV, 5–3)}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \pi_j} = \sum_{i=1}^{N} a_{ji}n_i - b_j = 0 \quad \text{(XXXV, 5–4)}$$

Brinkley împarte componenții în componenți de referință, C_c și componenți derivați C_d.

Relațiile de bilanț devin în acest caz:

$$\sum_{c=1}^{E} a_{jc}n_c = b_j - \sum_{d=1}^{N-E} a_{jd}n_d \quad j = 1, 2, \ldots, E \quad \text{(XXXV, 5–5)}$$

sau, matriceal, cu partiționările operate:

$$A_{\text{indep}}A_{\text{indep}} = B - A_{\text{dep}}N_{\text{dep}} \quad \text{(XXXV, 5–6)}$$

---

1) F. Van Zeggeren, op. cit.
2) M. Klein, op. cit.
3) R. G. Anthony, D. Himmelblau, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1080 (1963).
4) D. Geană, *Rev. Roumaine Chim.*, **26** (1971).
5) D. Geană, D. Popescu, *Rev. Chimie (București)*, **29**, 433 (1978).
6) N. B. White, op. cit.
7) R. E. Balzhiser, op. cit.

Dacă A_{indep} este inversabil, obținem prin rezolvarea ecuației

$$N_{\text{indep}} = A_{\text{indep}}^{-1} B - A_{\text{indep}}^{-1} A_{\text{dep}} N_{\text{dep}} \qquad \text{(XXXV, 5—7)}$$

sau notînd:

$$Q = A_{\text{indep}}^{-1} B \qquad \text{(XXXV, 5—8)}$$

$$N_{\text{indep}} = Q - A_{\text{indep}}^{-1} A_{\text{dep}} N_{\text{dep}} \qquad \text{(XXXV, 5—9)}$$

Din relația (XXXV, 3—7) transpusă, rezultă:

$$A_{\text{indep}}^{-1} A_{\text{dep}} = - W_{\text{indep}} W_{\text{dep}}^{-1} \qquad \text{(XXXV, 5—10)}$$

iar în particularizarea: $W_{\text{dep}} = U$

$$|| A_{\text{indep}} ||^{-1} || A_{\text{dep}} || = - || W_{\text{indep}}^{T} || \qquad \text{(XXXV, 5—11)}$$

Relația (XXXV, 5—9) devine în aceste condiții:

$$N_{\text{indep}} = Q + W_{\text{indep}}^{T} N_{\text{dep}} \qquad \text{(XXXV, 5—12)}$$

și pe elemente:

$$n_c = q_c + \sum_{d=1}^{E} \nu_{cd} n_d \quad c = 1, 2, \ldots, E \qquad \text{(XXXV, 5—13)}$$

Folosind aceste rezultate în ec. (XXXV, 5—2), se obține:

$$\mu_c - \pi_c = 0 \qquad c = 1, 2, \ldots, E \qquad \text{(XXXV, 5—14)}$$

$$\mu_d + \sum \pi_c \nu_{cd} = 0 \qquad d = 1, 2, \ldots, N - E \qquad \text{(XXXV, 5—15)}$$

adică se găsește semnificația multiplicatorilor Lagrange

$$\pi_c = \mu_c \qquad \text{(XXXV, 5—16)}$$

Retranscriind cu acest rezultat ecuația (XXXV, 5—15), se obține:

$$\mu_d + \sum \nu_{cd} \mu_c = 0 \quad d = 1, 2, \ldots, N - E \qquad \text{(XXXV, 5—17)}$$

Pentru un sistem gazos ideal, potențialul chimic al unui component i, este:

$$\mu_i = \mu_i^{*}(T) + RT \ln P_i \qquad \text{(XXXV, 5—18)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cu relaţia (XXXV, 5—18) se defineşte constanta de echilibru K_P, pentru reacţiile de formare ale speciilor derivate d, din speciile independente c:

$$(K_P)_d = n_d \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\sum_{c=1}^{E} \nu_{cd}+1} \cdot \prod_{c=1}^{E} n_c^{\nu_{cd}} \quad d = 1, 2, \ldots, N - E \quad \text{(XXXV, 5—19)}$$

care prin rezolvare conduce la:

$$n_d = (K_P)_d \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} n_i}{P} \right)^{\sum_{c=1}^{E} \nu_{cd}+1} \cdot \prod_{c=1}^{E} n_c^{-\nu_{cd}} \quad d = 1, 2, \ldots, N - E$$

(XXXV, 5—20)

Deci, problema constă în rezolvarea sistemului de ecuaţii alcătuit din ecuaţiile (XXXV, 5—13) şi (XXXV, 5—20) şi devine o problemă care aparţine metodei constantelor de echilibru.

Algoritmul de calcul constă în următoarea succesiune de operaţii:

a) se calculează K_{Pd} cu ec. (XXXV, 5—18), q_c şi ν_{cd},

b) se calculează n_c cu ec. (XXXV, 5—13), admiţînd $n_d = 0$ (iniţial),

c) se calculează n_d cu ec. (XXXV, 5—20),

d) se reia de la (b) pînă la atingerea preciziei impuse pentru n_c.

6. METODA „RAND" APLICATĂ LA SISTEME IDEALE

În cele ce urmează se prezintă modul de calcul al compoziţiei de echilibru la cracarea catalitică a etanului în prezenţa aburului, raportul între reactanţi la alimentare fiind de 4 moli apă la un mol etan, la 1000 K şi 1 atm. Se utilizează metoda RAND, în varianta propusă de White, Johnson şi Danzig[1]. Procedeul este o metodă iterativă de gradient, de ordinul doi.

Procesul considerat fiind continuu, se admite că la ieşirea din reactor sistemul atinge starea de echilibru chimic deci compoziţia se determină în fluxul de ieşire. În sistemul final se prevede existenţa următorilor componenţi: metan, etan, etenă, acetilenă, oxigen, hidrogen, apă, oxid de carbon şi dioxid de carbon. Se presupune că nu se depune carbon.

La presiunea şi temperatura de lucru stabilite, sistemul se poate trata după modelul gazului perfect, prin minimizarea funcţiei Gibbs:

$$G = \sum_{i=1}^{N} n_i \left[\mu_i^0(T, P) + RT \ln \frac{n_i}{\sum n_i} \right] \quad \text{(XXXV, 6—1)}$$

[1] White, Johnson, Danzig, op. cit.

sau :

$$g = \frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{N} n_i \left[\frac{\mu_i^*(T)}{RT} + \ln P + \ln \frac{n_i}{n} \right] \qquad \text{(XXXV, 6—2)}$$

unde s-a notat :

$$\sum_{i=1}^{N} n_i = n \qquad \text{(XXXV, 6—3)}$$

Deoarece sistemul evoluează la T și P constante, termenii care depind doar de aceste variabile vor fi constanți și notîndu-i

$$g_i^0 = \frac{\mu_i^*(T)}{RT} + \ln P \qquad \text{(XXXV, 6—4)}$$

funcția de minimizat devine :

$$g = n_i \left(g_i + \ln \frac{n_i}{n} \right) \qquad \text{(XXXV, 6—5)}$$

Restricțiile asupra variabilelor sînt ecuațiile :

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ji} \cdot n_i = b_j \quad j = 1, 2, \ldots, E \qquad \text{(A)}$$

$$n_i \geqslant 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, N \qquad \text{(B)}$$

Metoda White-Johnson-Danzig găsește soluția (N^{eq}) prin corectarea repetată a unei soluții aproximative (N^{init}), aleasă numai cu ajutorul relațiilor (A) și (B), deci care satisface numai ecuațiile de conservare ale speciilor atomice. Pentru a evalua efectul corectării soluției asupra funcției termodinamice de minimizat, g, se utilizează o tehnică perturbațională de ordinul doi.

Astfel, admițînd că avem o soluție aproximativă (N^k), rezultată după k iterații și știind că soluția aproximativă următoare (N^{k+1}) diferă puțin de aceasta, vom putea scrie funcția g^{k+1} a sistemului ca serie Taylor, în care se neglijează toți termenii de ordin mai mare ca doi :

$$g^{k+1} = g^k + \sum_{i=1}^{N} (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{\partial g^k}{\partial n_i} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{2} (n_l^{k+1} - n_l^k)(n_i^{k+1} - n_i^k) \cdot$$

$$\cdot \frac{\partial^2 g^k}{\partial n_i \partial n_l} + \text{termeni de ordin superior} \qquad \text{(XXXV, 6—6)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Efectuînd operaţiile de derivare a expresiei:

$$\frac{g^k}{n_i} = g_i^0 + \ln\frac{n_i}{n} \qquad \text{(XXXV, 6—7)}$$

$$\frac{\partial g^k}{\partial n_i} = \frac{1}{n_i} - \frac{1}{n} \qquad \text{(XXXV, 6—8)}$$

$$\frac{\partial^2 g^k}{\partial n_i^2} = -\frac{1}{n_i^2} + \frac{1}{n^2} \qquad \text{(XXXV, 6—9)}$$

expresia funcţiei g^{k+1} devine:

$$g^{k+1} = g^k + \sum_{i=1}^{N}\left(g_i^0 + \ln\frac{n_i^k}{n^k}\right)(n_i^{k+1} - n_i^k) + \dots \quad i = 1, 2, \dots, N \qquad \text{(XXXV, 6—10)}$$

Minimizarea acestei expresii se face prin multiplicatori Lagrange, alcătuind lagrangeanul din ecuaţiile (XXXV, 6—6) şi (A):

$$L^{k+1} = g^{k+1} + \sum_{j=1}^{E}\pi_j\left(b_j - \sum_{i=1}^{N} a_j n_i^{k+1}\right) \quad i = 1, 2, \dots, N \qquad \text{(XXXV, 6—11)}$$

Se observă că dacă ecuaţiile de bilanţ (A) sînt satisfăcute, lagrangeanul este chiar funcţia g.

Condiţia de minim devine:

$$\frac{\partial L^{k+1}}{\partial n_i^{k+1}} = 0 \qquad \text{(XXXV, 6—12)}$$

$$\frac{\partial L^{k+1}}{\partial \pi_j} = 0 \qquad \text{(XXXV, 6—13)}$$

adică:

$$\left(g_i^0 + \ln\frac{n_i^k}{n^k}\right) + \left(\frac{n_i^{k+1}}{n_i^k} - \frac{n^{k+1}}{n^k}\right) - \sum_{j=1}^{E}\pi_j \cdot a_{ji} = 0 \qquad \text{(XXXV, 6—14)}$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

$$j = 1, 2, \dots, E$$

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ji} \cdot n_i^{k+1} = b_j \qquad \text{(XXXV, 6—15)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin n^{k+1} s-a notat:

$$n^{k+1} = \sum_{i=1}^{N} n_i^{k+1} \qquad \text{(XXXV, 6—16)}$$

Relațiile (XXXV, 6—14) — (XXXV, 6—16) reprezintă un sistem de $(N + E + 1)$ ecuații, cu necunoscutele:

N — necunoscute n_i^{k+1}
E — necunoscute π_j
1 — necunoscută n^{k+1}

Complexitatea acestui sistem de ecuații poate fi redusă considerabil prin eliminarea unor variabile, după cum urmează:

— Din ecuațiile (XXXV, 6—14) rezolvăm n_i^{k+1}

$$n_i^{k+1} = n_i^k \left[\frac{n^{k+1}}{n^k} + \sum_{j=1}^{E} \pi_j a_{ji} - \left(g_i^0 + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right] \qquad \text{(XXXV, 6—17)}$$

— Se înlocuiește acest rezultat în relația (XXXV, 6—16), obținînd după efectuarea calculelor

$$\sum_{i=1}^{N} n_i^k \sum_{j=1}^{E} \pi_j a_{ji} = \sum_{i=1}^{N} n_i^k \left(g_i^0 + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \qquad \text{(XXXV, 6—18)}$$

— Cu ecuația de bilanț (A), inversînd ordinea de însumare în membrul întîi al ultimei ecuații (XXXV, 6—18), se obține:

$$\sum_{j=1}^{E} \pi_j b_j = \sum_{i=1}^{N} n_i^k \left(g_i^0 + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \qquad \text{(XXXV, 6—19)}$$

— Se substituie ecuația (XXXV, 6—17) în ecuațiile de bilanț (XXXV, 6—15):

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ji} \left[n_i^k \frac{n^{k+1}}{n^k} + n_i^k \sum_{l=1}^{E} \pi_l a_{li} - n_i^k \left(g_i^0 + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right] = b_j \qquad \text{(XXXV, 6—20)}$$

$$j = 1, 2, \ldots, E$$

— Se rearanjează aceste ultime ecuații în forma

$$\sum_{l=1}^{E} \pi_l \sum_{i=1}^{N} a_{ji} a_{li} n_i^k + b_j \left(\frac{n^{k+1}}{n^k} - 1 \right) = \sum a_{ji} n_i^k \left(g_i^0 + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \qquad \text{(XXXV, 6—21)}$$

Cu ajutorul acestor operații simplificatoare, sistemul inițial de ecuații se reduce la un sistem de $(E + 1)$ ecuații, ale cărui necunoscute sînt: E necunoscute π_l; o necunoscută n^{k+1}. Pentru a-l scrie într-o formă

BUCUREȘTI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

mai simplă, se vor nota:

$$r_{je} = \sum_{i=1}^{N} a_{ji} a_{ei} n_i^k \qquad \begin{matrix} j = 1, 2, \ldots, E \\ e = 1, 2, \ldots, E \end{matrix} \qquad \text{(XXXV, 6—22)}$$

$$u = \left(\frac{n^{k+1}}{n^k} - 1 \right) \qquad \text{(XXXV, 6—23)}$$

Cu aceste notații se obține următorul sistem de ecuații:

$$r_{11}\pi_1 + r_{12}\pi_2 + \ldots + r_{1E}\pi_E + b_1 \cdot u = \sum_{i=1}^{N} a_{1i} n_i^k \left(g_i^0 + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \qquad \text{(XXXV, 6—24)}$$

$$r_{21}\pi_1 + r_{22}\pi_2 + \ldots + r_{2E}\pi_E + b_2 \cdot u = \sum_{i=1}^{N} a_{2i} n_i^k \left(g_i^0 + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \qquad \text{(XXXV, 6—25)}$$

$$r_{E1}\pi_1 + r_{E2}\pi_2 + \ldots + r_{EE}\pi_E + b_E \cdot u = \sum_{i=1}^{N} a_{Ei} n_i^k \left(g_i^0 + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \qquad \text{(XXXV, 6—26)}$$

$$b_1\pi_1 + b_2\pi_2 + \ldots + b_E\pi_E = \sum_{i=1}^{N} n_i^k \left(g_i^0 + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \qquad \text{(XXXV, 6—27)}$$

Rezolvarea acestui sistem de ecuații liniare, conduce la E valori iar din ecuația (XXXV, 6—23) se evaluează n^{k+1} și cu ecuațiile (XXXV, 6—17) se evaluează n_i^{k+1}.

Direcția de coborîre spre minim, la fiecare nouă iterație, se redă prin diferența:

$$d_i^k = n_i^{k+1} - n_i^k \qquad i = 1, 2, \ldots, N$$

Ea se poate ajusta utilizînd un parametru de relaxare Λ

$$0 \leqslant \Lambda^k \leqslant 1$$

Parametrul Λ are funcția dublă de a asigura la fiecare iterație satisfacerea restricțiilor impuse de ecuația (A) și de a evita depășirea minimului. Ultima funcție a parametrului Λ implică:

$$\frac{dg}{d\Lambda^k} \leqslant 0$$

Efectuînd operația de mai sus, se obține:

$$\frac{dg}{d\Lambda^k} = \sum_{i=1}^{N} d_i^k \left(g_i^0 + \ln \frac{n_i^k + \Lambda^k \cdot d_i^k}{n^k + \Lambda^k \sum_{i=1}^{N} d_i^k} \right) \qquad \text{(XXXV, 6—28)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Procedeul de stabilire a celei mai bune valori pentru parametrul Λ nu trebuie să fie excesiv de precis (problema găsirii lui Λ se va examina în programul de calcul propus). Menționăm doar că, indiferent de valoarea lui Λ, restricțiile de conservare (A) sînt întotdeauna satisfăcute.

Datele necesare calculului

	1=CH_4	2=C_2H_4	3=C_2H_2	4=CO_2	5=CO	6=O_2	7=H_2	8=H_2O	9=C_2H_6	B
(A)=1=C	1	2	2	1	1	0	0	0	2	2
2=H	4	4	2	0	0	0	2	2	6	14
3=O	0	0	0	2	1	2	0	1	0	4
$(N^0)^T$=	0	0	0	0	0	0	0	4	1	
	4,61	28,249	40,604	94,610	47,942	0	0			

Obs: Vectorul $\boldsymbol{B}$ a fost calculat cu ecuația

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{N}^0$$

Inițializarea calculului se realizează printr-o soluție arbitrară, care respectă ecuațiile de bilanț. Se propune următoarea soluție inițială, N^{init}:

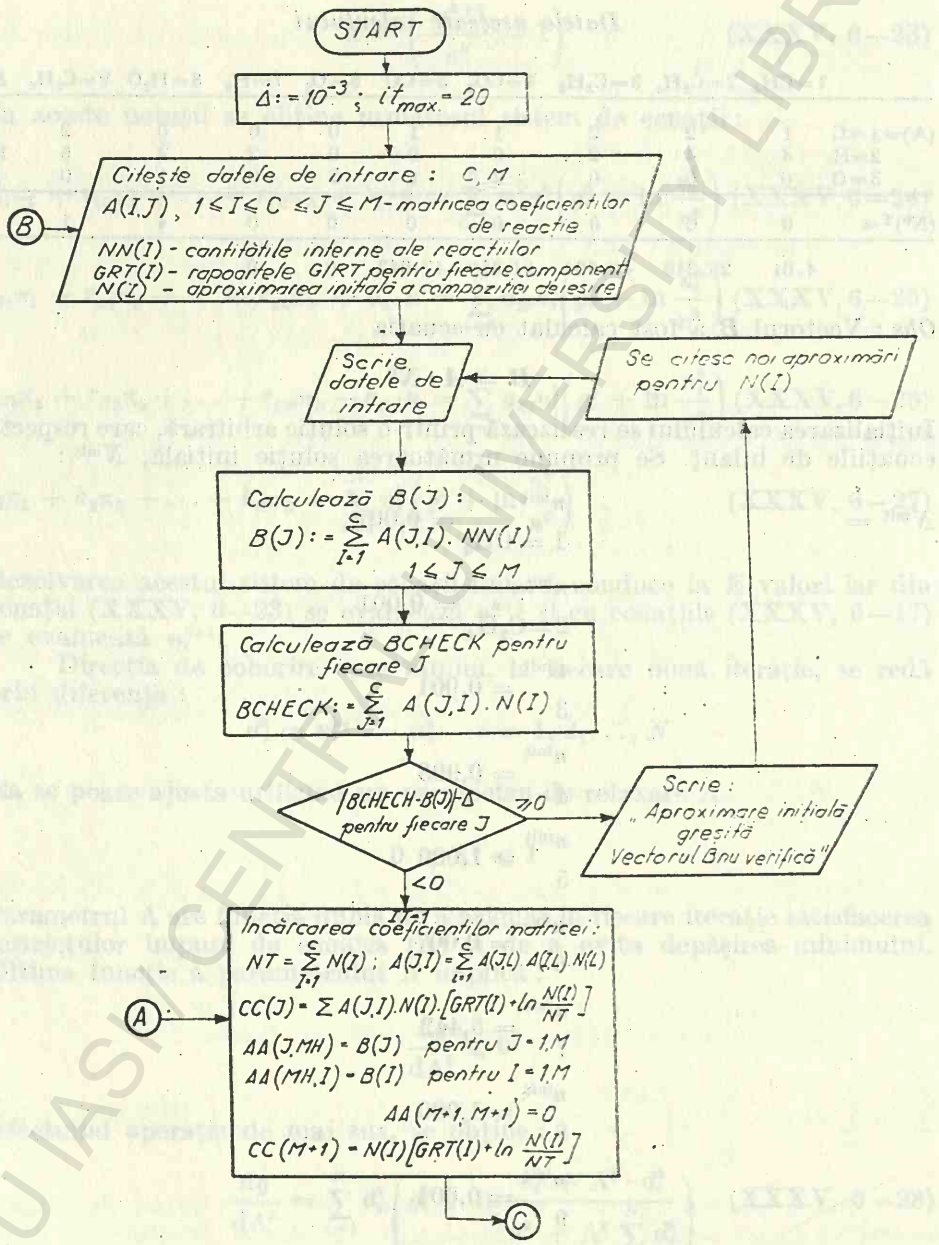
$$N^{init} = \begin{matrix} n^{init}_{1=CH_4} = 0{,}001 \\ n^{init}_{2=C_2H_4} = 0{,}001 \\ n^{init}_{3} = 0{,}001 \\ n^{init}_{4} = 0{,}993 \\ n^{init}_{5} = 1{,}000 \\ n^{init}_{6} = 0{,}007 \\ n^{init}_{7} = 5{,}442 \\ n^{init}_{8} = 1{,}000 \\ n^{init}_{9} = 0{,}001 \end{matrix}$$

care satisface ecuațiile $\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{A} \cdot N^{init} = \boldsymbol{B}$.

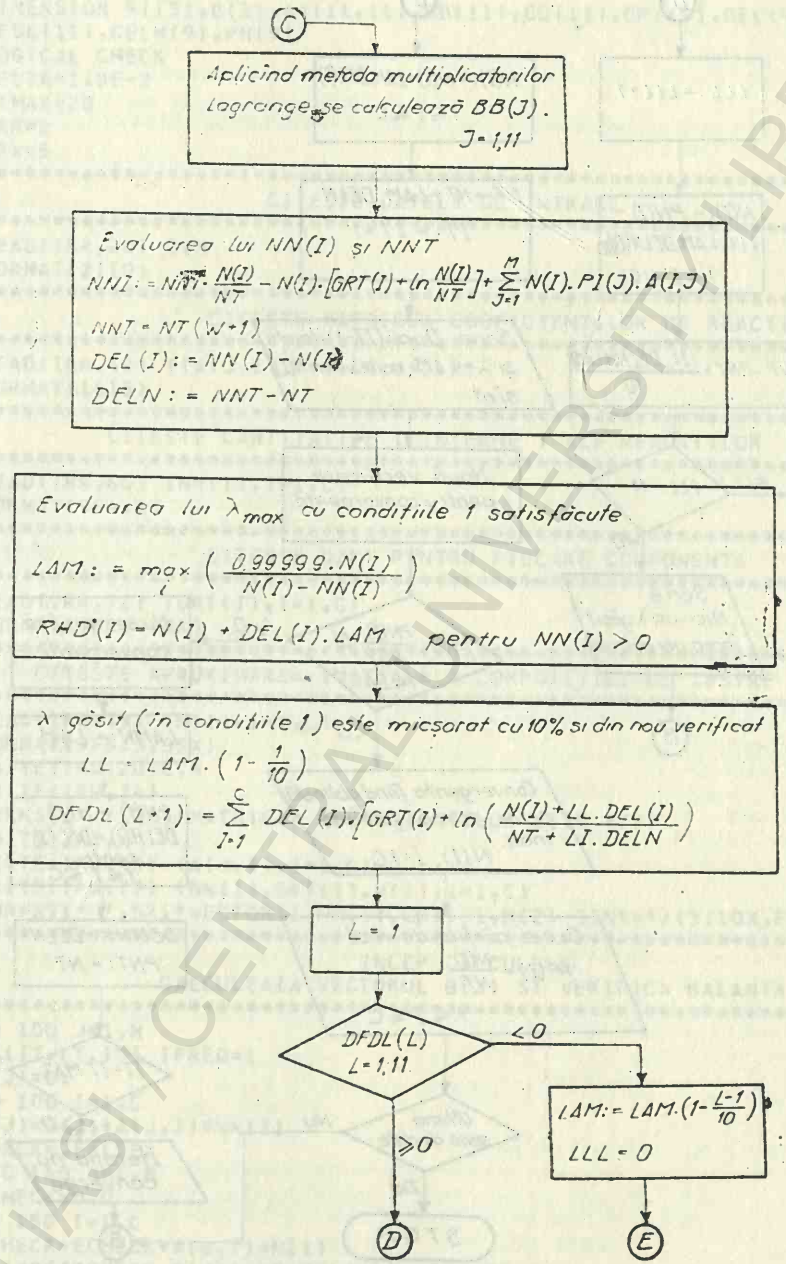
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În continuare se redă programul de calcul al compoziției de echilibru pentru sistemul ales, cu metoda expusă.

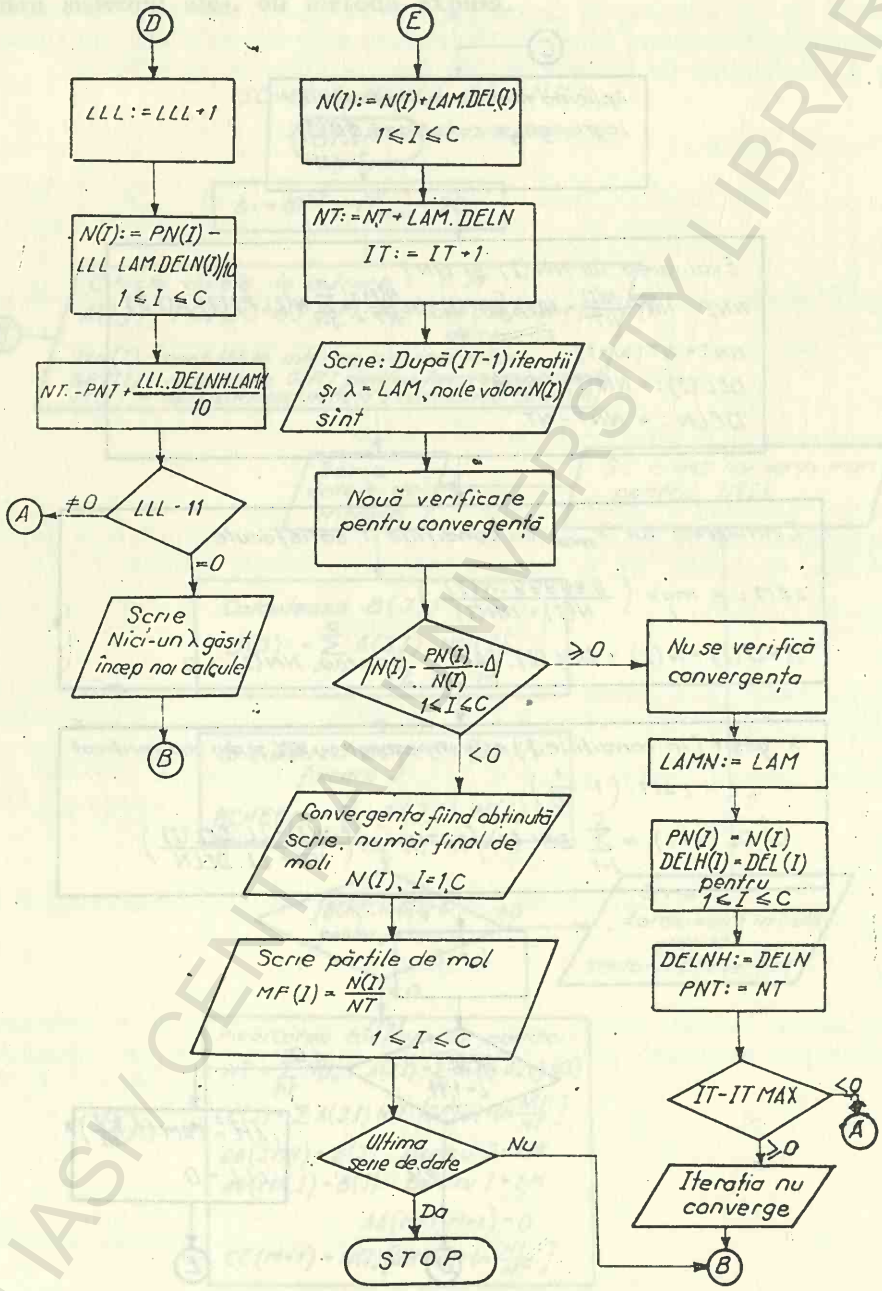
SCHEMA LOGICĂ DE CALCUL



BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

```
C     ****************************************************************
C     *    PROGRAM IN CARE SE APLICA METODA APROXIMARILOR SUCCESIVE   *
C     *    LA REACTIILE CHIMICE, IN SCOPUL DETERMINARII COMPOZITIEI   *
C     *          DE ECHILIBRU PENTRU REACTIILE CHIMICE                *
C     ****************************************************************
      REAL N(9),NN(9),LAM,NT,NNT,LAMH,MF(9),LL
      INTEGER C,M,A(3,9)
      DIMENSION PI(3),B(3),AA(11,11),BB(11),CC(11),GRT(9),DEL(9),RHO(9),
     *DFDL(11),DELH(9),PN(9)
      LOGICAL CHECK
      DELTA=1.0E-3
      ITMAX=20
      IRR=2
      IRW=5
C     ****************************************************************
C     *                  CITESTE DATELE DE INTRARE                   *
C     ****************************************************************
   10 READ(IRR,20) C,M
   20 FORMAT(2I10)
C     ****************************************************************
C     *              CITESTE MATRICEA COEFICIENTILOR DE REACTIE      *
C     ****************************************************************
   30 READ(IRR,40) ((A(J,I),I=1,C),J=1,M)
   40 FORMAT(16I5)
C     ****************************************************************
C     *        CITESTE CANTITATILE ( INTERNE ) ALE REACTIILOR        *
C     ****************************************************************
   50 READ(IRR,60) (NN(I),I=1,C)
   60 FORMAT(9F4.1)
C     ****************************************************************
C     *              CITESTE G/MT PENTRU FIECARE COMPONENTA          *
C     ****************************************************************
   71 READ(IRR,72) (GRT(I),I=1,C)
   72 FORMAT(9F8.4,8X)
C     ****************************************************************
C     *   CITESTE APROXIMAREA INITIALA A COMPOZITIEI DE IESIRE       *
C     ****************************************************************
   70 READ(IRR,73) (N(I),I=1,C)
   73 FORMAT(9F5.3,35X)
      WRITE(IRW,20)C,M
      WRITE(IRW,74)
   74 FORMAT(' ',7X,'MATRICEA COEFICIENTILOR ESTE '//)
      DO 75 J=1,M
   75 WRITE(IRW,40) (A(J,I),I=1,C)
      WRITE(IRW,77) (NN(I),GRT(I),N(I),I=1,C)
   77 FORMAT(' ',5X,'VECTORII NN(I),GRT(I),N(2) SINT='/(3(10X,F10.4)))
C     ****************************************************************
C     *                        INCEP CALCULELE                       *
C     *          CALCULEAZA VECTORUL B(J) SI VERIFICA BALANTA MASA   *
C     ****************************************************************
   80 DO 100 J=1,M
   81 IF(IT.LT.10) IFREQ=1
   85 B(J)=0.
   90 DO 100 I=1,C
  100 B(J)=B(J)+A(J,I)*NN(I)
  110 CHECK=.FALSE.
  120  DO 160 J=1,M
  130 BCHECK=0.0
  140 DO 150 I=1,C
  150 BCHECK=BCHECK+A(J,I)*N(I)
  160 IF(ABS(BCHECK-B(J)).GT.DELTA)CHECK=.TRUE.
  170 IF(.NOT.CHECK)GO TO 220
  180 WRITE(IRW,190)
  190 FORMAT(' ',2X,'APROXIMARE INITIALA GRESITA - VECTOTUL B NU',
     *    2X,'VERIFICA'//)
  200 GO TO 70
```

BUCHAREST / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

```
C     ****************************************************************
C     *              INCEPE EVALUAREA NOILOR COMPONENTE              *
C     ****************************************************************
  220 IT=1
C     ****************************************************************
C     *        DETERMINAREA NUMARULUI TOTAL DE MOLI                  *
C     ****************************************************************
  225 NT=0.
  226 DO 227 I=1,C
  227 NT=NT+N(I)
C     ****************************************************************
C     *                    INCARCAREA COEFICIENTILOR MATRICEI        *
C     ****************************************************************
  230 DO 290 J=1,M
  235 CC(J)=0.
  240 DO 270 I=1,M
  250 AA(J,I)=0.0
  260 DO 270 L=1,C
  270 AA(J,I)=AA(J,I)+A(J,L)*A(I,L)*N(L)
  279 DO 280 I=1,C
  280 CC(J)=CC(J)+A(J,I)*N(I)*(GRT(I)+ALOG(N(I)/NT))
  290 AA(J,M+1)=B(J)
  310 DO 320 I=1,M
  320 AA(M+1,I)=B(I)
  330 AA(M+1,M+1)=0.0
  340 CC(M+1)=0.0
  350 DO 360 I=1,C
  360 CC(M+1)=CC(M+1)+N(I)*(GRT(I)+ALOG(I)/NT)))
C     ****************************************************************
C     *            REZOLVA DUPA METODA MULTIPLICATORILOR LAGRANGR    *
C     ****************************************************************
  370 CALL LINEQ(AA,CC,BB,M+1,11,IFLAG)
  380 DO 390 J=1,M
  390 PI(J)=BB(J)
  400 U=BB(M+1)
C     ****************************************************************
C     *       EVALUAREA VALORILOR NN(I) SI NNT                       *
C     ****************************************************************
  410 NNT=NT*(U+1.0)
  420 DO 460 I=1,C
  430 NN(I)=NNT*N(I)/NT-N(I)*(GRT(I)+ALOG(N(I)/NT))
  440 DO 450 J=1,M
  450 NN(I)=NN(I)+N(I)*PI(J)*A(J,I)
  460 DEL(I)=NN(I)-N(I)
  465 DELN=NNT-NT
C     ****************************************************************
C     *  EVALUAREA LUI LAMBDA MAXIM CU CONDITIILE 1 SATISFACUTE        *
C     ****************************************************************
  473 LAM=1.0
  480 DO 520 I=1,C
  490 IF(NN(I).GT.0) GO TO 520
  500 LL=.99999*N(I)/(N(I)-NN(I))
  510 IF(LL.LT.LAM)LAM=LL
  520 CONTINUE
  514 DO 515 I=1,C
  515 RHO(I)=N(I)+DEL(I)*LAM
C     ****************************************************************
C     *     LAM CONTINE ACUM LAMBDA MAXIM PENTRU CONDITIA 1          *
C     *       ACUM SE GASESTE LAMBDA PENTRU CONDITIA 1               *
C     *           LAMBDA DESCRESTE CU 10( SI DE VERIFICA             *
C     *                    DUPA FIECARE DESCRESTERE                  *
C     ****************************************************************
  550 DO 610 L=1,10
  560 LL=LAM*(1.0-L/10.)
  570 DFDL(L+1)=0.0
  580 DO 590 I=1,C
```

```
  590 DFDL(L+1)=DFDL(L+1)+DEL(I)*(GRT(I)+ALOG((N(I)+LL*DEL(I))/(NT+LL*
     *DELN)))
  610 CONTINUE
  607 L=1
  600 IF(DFDL(L).LE.0.0)GO TO 650
  599 L=L+1
  598 IF(L.EQ.11) GO TO 640
  597 GO TO 600
  640 LLL=LLL+1
  641 DO 642 I=1,C
  642 N(I)=PN(I)-LLL*LAMH*DELH(I)/10.
  643 NT=PNT-LLL*LAMH*DELNH/10.
  644 IF(LLL.NE.11) GO TO 230
  620 WRITE(IRW,630)
  630 FORMAT(' ',20X,'NICI UN LAMBDA GASIT - SE INCEARCA UN NOU CALCUL')
  645 GO TO 10
C     ******************************************************************
C     *    SE ACTUALIZEAZA VALORILE N SI RETURN PENTRU O NOUA          *
C     *                              ITERATIE                          *
C     ******************************************************************
  650 LAM=LAM*(1.-(L-1.)/10.)
  651 LLL=0
  660 DO 670 I=1,C
  670 N(I)=N(I)+LAM*DEL(I)
  680 NT=NT*LAM*DELN
  690 IT=IT+1
  700 WRITE(IRW,710)IT,LAM,(N(I),I=1,C)
  710 FORMAT(' ',10X,'DUPA',I6,'ITERATII LAM='F6.3,'
     *NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT='//(50X,E15.8))
C     ******************************************************************
C     *       O NOUA VERIFICARE A CONVERGENTEI                         *
C     ******************************************************************
  720 CHECK=.TRUE.
  730 DO 740 I=1,C
  740 IF(ABS((N(I)-PN(I))/N(I)).GT.DELTA)CHECK=.FALSE.
  750 IF(CHECK)GO TO 800
  751 LAMH=LAM
  752 DO 753 I=1,C
  755 PN(I)=N(I)
  753 DELH(I)=DEL(I)
  754 DELNH=DELN
  756 PNT=NT
  760 IF(IT.LT.ITMAX) GO TO 230
  790 GO TO 10
  800 WRITE(IRW,810) (N(I),I=1,C)
  810 FORMAT(' ',35X,'CONVERGENTA FIIND REALIZATA,NUMARUL FINAL DE MOLI
     *','   ESTE='//(50X,E15.8))
  814 DO 815 I=1,C
  815 MF(I)=N(I)/NT
  816 WRITE(IRW,817) (MF(I),I=1,C)
  817 FORMAT(' ',35X,'NR. FINAL DE PARTI DE MOL ESTE='//(30X,E15.8))
      STOP
      END
```

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

```
 9          3
 MATRICEA COEFICIENTILOR ESTE

1    2    2    1    1    0    0    0    2
4    4    2    0    0    0    2   20    6
0    0    0    2    1    2    0    1    0
  VECTORII NN(I),GRT(I),N(2)SINT=

       0.0000              2.3200              0.0010

       0.0000             14.2169              0.0010

       0.0000             20.4348              0.0010

       0.0000            -47.6145              0.9930

       0.0000            -24.1278              1.0000

       0.0000              0.0000              0.0070

       0.0000              0.0000              5.9920

       4.0000            -23.1656              1.0000

       1.0000             13.2104              0.0010

     DUPA   1    ITERATII LAM= 1.000          NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SIN

                                              0.10938975E-02
                                              0.75732404E-03
                                              0.61796815E-03
                                              0.98675597E 00
                                              0.10078602E 01
                                              0.69999942E-07
                                              0.59747429E 01
                                              0.10186272E 01
                                              0.76960842E-03
     DUPA   2    ITERATII LAM= 1.000          NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SIN

                                              0.12519208E-02
                                              0.54364558E-03
                                              0.33050380E-03
                                              0.97168493E 00
                                              0.10241842E 01
                                              0.69999995E-12
                                              0.60324459E 01
                                              0.59619360E 01
                                              0.56547020E-03
     DUPA   3    ITERATII LAM= 1.000          NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SIN

                                              0.15325139E-02
                                              0.30302582E-03
                                              0.91654540E-04
                                              0.94809949E 00
                                              0.10489187E 01
                                              0.70000027E-17
                                              0.59403658E 01
                                              0.10548820E 01
                                              0.32985886E-03
     DUPA   4    ITERATII LAM= 1.000          NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SIN

                                              0.20243465E-02
                                              0.11174462E-03
                                              0.91654506E-09
```

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

```
                                        0.91409397E 00
                                        0.10833912E 01
                                        0.29215283E-17
                                        0.59069071E 01
                                        0.10884209E 01
                                        0.13334811E-03
DUPA   5    ITERATII LAM= 1.000                NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                        0.31062441E-02
                                        0.11174470E-08
                                        0.80409501E-09
                                        0.85750210E 00
                                        0.11393785E 01
                                        0.22509363E-18
                                        0.58481503E 01
                                        0.11456175E 01
                                        0.66988196E-05
DUPA   6    ITERATII LAM= 1.000                NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                        0.57588890E-02
                                        0.25099838E-08
                                        0.64613626E-09
                                        0.76924968E 00
                                        0.12249908E 01
                                        0.22509373E-23
                                        0.57519712E 01
                                        0.12365103E 01
                                        0.40183477E-06
DUPA   7    ITERATII LAM= 1.000                NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                        0.20492855E-01
                                        0.12101552E-07
                                        0.29269576E-09
                                        0.52938753E 00
                                        0.14501190E 01
                                        0.19691710E-22
                                        0.54679089E 01
                                        0.14911051E 01
                                        0.10431347E-06
DUPA   8    ITERATII LAM= 0.090                NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                        0.45719594E-01
                                        0.38144542E-07
                                        0.33829406E-09
                                        0.54184777E 00
                                        0.14124327E 01
                                        0.12955502E-21
                                        0.54046879E 01
                                        0.15038719E 01
                                        0.15696844E-06
DUPA   9    ITERATII LAM= 1.000                NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                        0.63274443E-01
                                        0.73600461E-07
                                        0.31863889E-09
                                        0.54447693E 00
                                        0.13922482E 01
                                        0.61275969E-21
                                        0.53546524E 01
                                        0.15187979E 01
                                        0.15952548E-06
DUPA  10    ITERATII LAM= 0.090                NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                        0.66482723E-01
                                        0.92619757E-07
                                        0.31511793E-09
```

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

```
                                  0.54492056E 00
                                  0.13885965E 01
                                  0.19499157E-20
                                  0.53454714E 01
                                  0.15215626E 01
                                  0.15717592E-06
 DUPA  11    ITERATII LAM= 0.000          NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                  0.66513121E-01
                                  0.94719098E-07
                                  0.31509106E-09
                                  0.54492444E 00
                                  0.13885622E 01
                                  0.36073637E-20
                                  0.53453836E 01
                                  0.15212889E 01
                                  0.15716870E-06
 DUPA  12    ITERATII LAM= 0.100          NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                  0.66422284E-01
                                  0.93692620E-07
                                  0.31518899E-09
                                  0.54491192E 00
                                  0.13886652E 01
                                  0.32452701E-20
                                  0.53456440E 01
                                  0.15215111E 01
                                  0.15723134E-06
 DUPA  13    ITERATII LAM= 0.000          NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                  0.66435397E-01
                                  0.93849451E-07
                                  0.31517500E-09
                                  0.54491377E 00
                                  0.13886499E 01
                                  0.34125142E-20
                                  0.53456068E 01
                                  0.15215225E 01
                                  0.15722236E-06
 DUPA  14    ITERATII LAM= 0.000          NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                  0.66455781E-01
                                  0.94094446E-07
                                  0.31515301E-09
                                  0.54491657E 00
                                  0.13886271E 01
                                  0.36850605E-20
                                  0.53455477E 01
                                  0.15215397E 01
                                  0.15720832E-06
 DUPA  15    ITERATII LAM= 0.002          NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                  0.66447973E-01
                                  0.94001109E-07
                                  0.31516123E-09
                                  0.54491550E 00
                                  0.13886356E 01
                                  0.53848262E-20
                                  0.53455706E 01
                                  0.15215330E 01
                                  0.15721366E-06
 DUPA  16    ITERATII LAM= 0.000          NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                  0.66456378E-01
                                  0.94102290E-07
                                  0.31515235E-09
```

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

```
                                0.54491663E 00
                                0.13886261E 01
                                0.37041374E-20
                                0.53455467E 01
                                0.15215406E 01
                                0.15720786E-06
DUPA  17   ITERATII LAM= 0.000          NOILE VALORI ALE VECTORULUI N SINT=

                                0.66456378E-01
                                0.94102290E-07
                                0.31515235E-09
                                0.54491663E 00
                                0.13886261E 01
                                0.37041374E-20
                                0.53455467E 01
                                0.15215406E 01
                                0.15720786E-06
                CONVERGENTA FIIND REALIZATA,NUMARUL FINAL DE MOLI ,   ESTE=

                                0.66456378E-01
                                0.94102290E-07
                                0.31515235E-09
                                0.54491663E 00
                                0.13886261E 01
                                0.37041374E-20
                                0.53455467E 01
                                0.15215406E 01
                                0.15720786E-06
                NR. FINAL DE PARTI DE MOL ESTE=

          0.74947327E-02
          0.10612538E-07
          0.35541819E-10
          0.61453883E-01
          0.15660465E 00
          0.41774035E-21
          0.60285288E 00
          0.17159426E 00
          0.17729384E-07
```

Dacă în cursul calculelor rezultă pentru un component o cantitate foarte mică, ce atrage după sine dificultăți de evaluare a termenului logaritmic, componentul respectiv se exclude. În consecință, rezultatul obținut cu programul prezentat, redă compoziția de echilibru numai în raport cu speciile prezente în cantități semnificative.

Această simplificare nu este obligatorie, existînd posibilitatea luării în considerare a tuturor speciilor, chiar și a celor prezente în concentrații foarte mici.

Algoritmul metodei White-Johnson-Danzig comportă etapele următoare:

1) introducerea datelor inițiale: T, P, N, E, N^0, A, $n_i(T)$;
2) alegerea soluției inițiale admisibile (respectă ecuațiile (XXXV, 1—12))

$$N^k, \quad k = 0;$$

3) constituirea sistemului de ecuații (XXXV, 6—26);
4) rezolvarea sistemului de ecuații, deci obținerea valorilor:

$$N^{k+1} \text{ și } d^k;$$

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5) determinarea parametrului Λ^k, astfel încît să respecte restricţiile (A) şi (XXXV, 6—27);

6) calculul

$$n_i^{k+1} = n_i^k + \Lambda^k \cdot d_i^k$$

deci, dirijarea noii soluţii aproximative N^{k+1};

7) verificarea satisfacerii preciziei impuse (test de convergenţă)

$$|n_i^{k+1} - n_i^k| \leqslant \varepsilon$$

Neîndeplinirea condiţiei de convergenţă de mai sus, presupune repetarea calculului începînd de la punctul 3, cu noua soluţie, adică cu $N^k = N^{k+1}$.

Criteriul de convergenţă ales nu este singurul posibil. De asemenea, valoarea ε este condiţionată de precizia calculului.

Metoda RAND prezintă o viteză bună de convergenţă, în special în apropierea minimului, deci în cazul cînd soluţia iniţială este apropiată de cea reală. În concluzie, în metoda RAND pot apărea dificultăţi, determinate de o alegere nepotrivită a punctului iniţial, de erorile de rotunjire etc. Se dă schema logică de calcul şi programul pentru valorile alese iniţial. Consistenţa soluţiei obţinute se testează prin constantele de echilibru ale reacţiilor independente din sistem. În acest scop, se evaluează constantele de echilibru din date termice, respectiv din compoziţiile de echilibru.

Deoarece matricea atomică a sistemului A este de rang 3, în sistem sînt 6 reacţii independente. Aceste reacţii, alese arbitrar, sînt prezentate în tabloul XXXV—1, împreună cu verificarea urmărită. Tabloul relevă o concordanţă foarte bună, cu excepţia reacţiei 4, unde discrepanţa poate fi explicată prin concentraţiile extrem de mici ale oxigenului ($n_{O_2}^{eq} \approx 10^{-21}$).

TABLOUL XXXV—1

Sistem de 6 reacţii independente, alese arbitrar

Reacţiile	ΔG^0, $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$	$K_a = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{n_i}{n}\right)^{\nu_{k_i}}$
1. $H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	−0,638	1,38	1,37
2. $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	2,12	0,344	0,361
3. $C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	12,36	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-3}$
4. $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O$	−46,03	$1,0 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$
5. $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	−6,52	$2,66 \cdot 10$	$2,68 \cdot 10$
6. $C_2H_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2CH_4$	−31,4	$7,1 \cdot 10^6$	$7,2 \cdot 10^6$

7. APLICAȚII LA SISTEME REALE

În principiu, toți algoritmii dezvoltați pentru calculul echilibrului chimic în sisteme ideale pot fi extinși la sisteme reale. Aplicații practice se găsesc, însă, relativ puține. În cele ce urmează se va prezenta o extindere a metodei RAND la sisteme gazoase reale, metodă ce ilustrează procedura generală de abordare a sistemelor reale.

Pentru gazul real, funcția Gibbs a sistemului se corectează cu coeficienții de fugacitate, γ_i, care, în general, depind de temperatură, presiune și compoziție.

$$\gamma_i = \gamma_i(T, P, n_1/n, n_2/n, \ldots) = \gamma_i(T, P, X_1, X_2, \ldots, X_{N-1}) \qquad \text{(XXXV, 7—1)}$$

Funcția G, corectată, devine:

$$G = \sum_{i=1}^{N} n_i \left[\mu_i^*(T) + RT \ln P + RT \ln \gamma_i + RT \ln \frac{n_i}{n} \right] \qquad \text{(XXXV, 7—2)}$$

Se transcrie relația de mai sus în formă adimensională:

$$g = \sum_{i=1}^{N} n_i \left[g_i^*(T,\ P,\ X_i) + \ln \frac{n_i}{n} \right] \qquad \text{(XXXV, 7—3)}$$

unde s-a notat:

$$g_i^*(T,\ P,\ X_i) = \frac{\mu_i^*(T)}{RT} + \ln P + \ln \gamma_i(T,\ P,\ X_i) \qquad \text{(XXXV, 7—4)}$$

Dacă funcția (XXXV, 7—1) se cunoaște, algoritmul RAND modificat în scopul includerii abaterii de la idealitate a sistemului considerat, devine:

1) Se presupune o comportare ideală a sistemului, deci:

$$\gamma_i = 1; \quad i = 1, 2, \ldots, N$$

Se rezolvă compoziția de echilibru, în această ipoteză.

2) Din compoziția de echilibru, în sistem ideal, se calculează cu ecuațiile (XXXV, 7—1) funcțiile $\gamma_i(T,\ P,\ X_i)$, respectiv $g_i^*(T,\ P,\ X_i)$, $i = 1, 2, \ldots, N$.

3) Se calculează o nouă compoziție de echilibru, cu algoritmul RAND, în care mărimile g_i^0 sînt înlocuite cu mărimile g_i^*.

4) Se testează convergența: dacă noua soluție diferă de cea veche:

$$|n_i^{\text{nou}} - n_i^{\text{vechi}}| > \varepsilon$$

operațiile se repetă de la punctul 3.

Calculul se încheie cînd este îndeplinită condiția de convergență.

$$|n_i^{\text{nou}} - n_i^{\text{vechi}}| \leqslant \varepsilon$$

Abordarea sistemelor reale se poate simplifica mult, prin alegerea fie a unor ecuaţii de stare simple pentru amestecurile de gaze, fie prin folosirea regulii Lewis-Randall (amestec perfect de gaze reale):

$$\gamma_i \text{amestec}_{(T,P,X_i)} = \gamma_i \text{pur}_{(TP)} \quad i = 1, 2, \ldots, N \quad \text{(XXXV, 7—5)}$$

Asemenea rezolvări s-au efectuat utilizînd diverse ecuaţii de stare, cum ar fi ecuaţia virială trunchiată la al doilea termen, ecuaţia Himpan etc.

8. APLICAŢII LA SISTEMELE MULTIFAZICE

Astfel de aplicaţii, deşi în principiu sugerate încă în 1960 de Boynton[1] şi în 1961 de Boll[2], apar în literatură după 1970 [3-7].

Cazul mai simplu, al sistemelor cu faze condensate pure, are importanţă deosebită în metalurgie.

Pentru un sistem cu N componenţi şi Φ faze, potenţialul Gibbs devine:

$$G = \sum_{\alpha=1}^{\Phi} \sum_{i=1}^{N} n_i^\alpha \mu_i^\alpha. \quad \text{(XXXV, 8—1)}$$

La T şi P constante, problema echilibrului chimic revine la minimalizarea acestei funcţii cu restricţiile de bilanţ:

$$\sum_{\alpha=1}^{\Phi} \sum_{i=1}^{N} a_{ji}^\alpha n_i^\alpha = b_j \quad j = 1, 2, \ldots, E \quad \text{(XXXV, 8—2)}$$

şi restricţiile fizice:

$$n_i^\alpha \geqslant 0 \qquad \begin{matrix} i = 1, 2, \ldots, N \\ \alpha = 1, 2, \ldots, \Phi \end{matrix} \quad \text{(XXXV, 8—3)}$$

Problema se simplifică mult, dacă intervin faze condensate pure.

Modificarea algoritmului RAND pentru aceste condiţii şi algoritmul de calcul sînt amplu discutate în literatură.

9. DATELE TERMICE NECESARE REZOLVĂRII PROBLEMEI ECHILIBRULUI CHIMIC

Rezolvarea echilibrului chimic în sisteme complexe se realizează exclusiv din date termice, indiferent de formularea matematică a problemei.

---

1) F. B. Boynton, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1880 (1960).
2) R. H. Boll, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1108 (1961).
3) G. Erikson, op. cit.
4) R. V. Sanderson, H. H. Y. Chien, *Ind. Eng. Chem. Process. Dess. Develop.* **12**, 81 (1973).
5) R. H. Heidemann, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1517 (1978).
6) R. Gautam, W. D. Seider, *AIChE Journal*, **25**, 991, 999, 1006 (1979).
7) A. K. Lahiri, *Fluid, Phase, Equil.*, **3**, 113 (1979).

BCU CLUJ CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Deoarece în literatura contemporană nu există un punct de vedere unitar în privința modului de prezentare a datelor termice, se consideră utilă o foarte scurtă trecere în revistă a modului de prezentare a datelor termice, semnalînd aspectele care diferențiază diversele surse de date. Din punctul de vedere al funcțiilor tabelate, există tabele care conțin :

— funcții de formare și

— funcții de energie liberă de formare.

Din punctul de vedere al condițiilor de referință s-a stabilit

— starea de gaz ideal, la $T = 298$ K, $P = 1$ atm,

— starea de gaz ideal, la $T = 0$ K, $P = 1$ atm.

Din punctul de vedere al modului de prezentare al datelor necesare evaluării funcțiilor standard din funcțiile în condițiile de referință sînt date :

— $C_P = C_P(T)$, pentru un anumit domeniu de temperatură și

— valori ale funcțiilor la valori de temperatură alese, într-un interval cît mai larg de temperatură.

Opțiunea pentru o anumită formă a datelor termice este determinată de precizia ce se poate asigura calculelor și de algoritmul concret de soluționare a problemei.

Din punctul de vedere al preciziei de calcul, înainte de apariția calculatoarelor numerice, era preferată forma analitică a diferitelor dependențe, formă de proveniență empirică, prin care se reduceau considerabil erorile de calcul (derivările, integrări, grafice etc.).

Astăzi calculatoarele fac posibilă exploatarea corectă, directă, a tabelelor de date, indiferent de tipul de operație matematică pe care-l implică problema, astfel că se suprimă necesitatea transcrierii analitice a dependențelor empirice.

Natura algoritmului de rezolvare, reductibil sub aspectul datelor termice la unitatea aleasă pentru transcrierea sistemului, (care poate fi specia atomică, sau cea moleculară), impune de multe ori evaluarea (sau transcrierea) consistentă a datelor termice tabelate pentru reacția convențională (în sens termochimic) de formare, din date termice adecvate noii unități (exemplu White și colab.).

În fine, pentru situația în care datele termice se preiau direct din lucrări de specialitate, nu din colecții de date, atragem atenția că literatura americană operează de multe ori cu un tip de standardizare diferit de cel din literatura europeană, adică standardul american include în coeficientul de activitate, atît efectul amestecării cît și al presiunii, spre deosebire de standardul european care reține în coeficientul de activitate numai efectul amestecării.

În această prezentare nu a fost discutată problema calității datelor termice, factor important de eroare în rezolvarea problemei echilibrului chimic.

10. ALTE ASPECTE ALE CALCULULUI DE ECHILIBRU CHIMIC

Metodele de calcul al echilibrului chimic în sisteme multicomponente, nu se limitează la problematica prezentată.

O serie de alte aspecte ridicate de calculele de echilibru în sisteme multicomponente sînt enunțate în următoarea enumerare :

— alegerea aproximării inițiale a soluției,

— stoechiometria sistemului de reacție,

— neconvergența algoritmului, determinată de specii prezente în cantități foarte mici, erori de rotunjire în calculator, singularități în sistemele de ecuații liniare etc.,

— prezența în sistem a izomerilor,

— existența unor echilibre restrictive în cadrul sistemelor considerate,

— determinarea compoziției în alte condiții decît parametrii T și P constanți, de exemplu în sisteme adiabatice (presiune și entalpie constante) sau în sisteme izentropice (presiune și entropie constante),

— prezența speciilor cu sarcini electrice (soluții de electroliți de exemplu),

— analiza de sensibilitate a compoziției calculate la modificarea parametrilor inițiali,

— puncte critice în sisteme cu reacții chimice.

Exceptînd aceste aspecte, a căror tratare este disponibilă din lucrările de specialitate menționate, se apreciază că prezentarea de față dă imaginea de ansamblu a principalelor metode de calcul al echilibrului chimic.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea a IV-a

ELEMENTE DE TERMODINAMICA PROCESELOR IREVERSIBILE

Capitolul XXXVI

LEGI DE CONSERVARE. BILANȚURI

1. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

Rezultatele termodinamicii proceselor de echilibru, denumită corect „termostatică", nu pot fi extinse decît cel mult asupra tratării fenomenelor cu o evoluție lentă în timp și pentru modificări infinitezimale ale parametrilor de stare asociați sistemelor cvasistatice. Cu excepția acestor situații particulare, studiul termodinamic al proceselor ireversibile impune introducerea unor elemente noi în tratarea mișcării termice și reformularea legilor termodinamicii clasice într-o „formă locală". Ca urmare, se impune descrierea stării fiecărui punct al sistemului în evoluție și cuprinderea completă a modificărilor spațio-temporale continue ale parametrilor fizico-chimici ai sistemelor. Din punct de vedere formal, teoria termodinamică a proceselor ireversibile apare astfel ca o teorie de cîmp și apelează la metode și ipoteze suplimentare față de termodinamica proceselor de echilibru. Din punct de vedere sistematic, acest domeniu se încadrează în grupul teoriilor fenomenologice, alături de termodinamica clasică, hidrodinamică și electrodinamică.

Procesele ireversibile sînt influențate, în general, atît de cîmpuri de forțe externe (gravitaționale, centrifugale sau electromagnetice), cît și de neuniformitățile unor parametri de stare locală (temperatura, presiunea, concentrația, polarizarea electrică, magnetizarea etc.).

Deși termodinamica proceselor ireversibile s-a constituit ca sistem științific deabia acum două trei decenii, totuși tratări ale unor procese ireversibile au fost făcute încă de la mijlocul secolului XIX[1].

Termodinamica proceselor ireversibile își are originea în formularea dată de Clausius (1850) principiului al doilea al termodinamicii și introducerea noțiunii de „căldură necompensată" ca măsură a ireversibilității proceselor fizice, mărime reluată în cele mai recente tratări.

Dintre fenomenele ireversibile descoperite și studiate în secolul trecut, se amintesc două fenomene termoelectrice, efectul Peltier și efectul Thomson.

Studiul variației locale de entropie cu timpul în sisteme neuniforme, prin combinarea principiului II al termodinamicii, cu legile de conservare

[1] Lord Kelvin, „Collected Papers", I, 232—292, Cambridge, 1882.

ale masei, momentului cinetic și energiei, a fost realizat — ceva mai tîrziu — de Natanson, Jaumann, Lohr și Eckart. Pe aceleași direcții de studiu se înscriu și contribuțiile lui De Donder, care a corelat efectul căldurii necompensate cu afinitatea chimică, reformulînd legile termodinamicii pentru procese ireversibile.

O contribuție esențială în tratarea sistematică a proceselor ireversibile au avut-o relațiile de reciprocitate ale lui Onsager, între coeficienții legilor fenomenologice liniare, care descriu procesele ireversibile fundamentate ulterior statistic.

Relațiile lui Onsager sînt valabile, conform argumentărilor lui Casimir, pentru o clasă mare de fenomene ireversibile.

Dacă pentru explicarea fenomenelor de transport rezultatele termodinamicii liniare sînt în deplin acord cu experiența, pentru studiul reacțiilor chimice s-a elaborat termodinamica neliniară, inițiată și dezvoltată de Prigogine și colab. Astfel a fost formulat un principiu general de evoluție, abordîndu-se totodată problema stabilității sistemelor în stări staționare, departe de starea de echilibru.

Printre cercetătorii care au adus de asemenea contribuții substanțiale domeniului, trebuie citați Glandsdorff, De Groot, Mazur, Fitts, Haase, Denbigh, Verschaffelt, Munster ș.a.

Prezentarea termodinamicii proceselor ireversibile[1-5] implică un grup de noțiuni fundamentale[6-10] care se regăsesc și în teoria termodinamicii de echilibru din secțiunile precedente. Aceste elemente vor fi completate cu legile de conservare ale masei, impulsului și energiei, în formulările adecvate domeniului care urmează, precum și cu postulate noi din punctul de vedere al fizicii macroscopice.

Sînt remarcabile posibilitățile de aplicare a termodinamicii ireversibile, încă în plină efervescență. În secțiunea de față vor fi prezentate însă strict noțiunile de bază pe care se clădește domeniul, cu cîteva aplicații, fără a-i acorda nici pe departe extinderea dată părții tradiționale, consacrată echilibrului.

2. LEGEA DE CONSERVARE A MASEI ÎN SISTEMELE ÎNCHISE

Se consideră un sistem închis, compus din i componenți între care este posibilă o singură reacție chimică. Într-un astfel de sistem închis, toate variațiile de masă ale componenților sînt determinate numai de reacția chimică.

[1] I. Prigogine, „Etude thermodynamique des phenomenes irreversibles", Paris, Liège. 1947.

[2] S. R. de Groot, P. Mazur, „Non-Equilibrium Thermodynamics", North-Holland, Publ. Comp., 1962.

[3] A. Münster, „Thermodynamique des processus irreversibles", Presses Univ., France, 1966.

[4] R. Haase, „Thermodynamic of Irreversible Processes", Addison-Wesley, Publ. Comp. Massach, 1969.

[5] K. Guminski, „Termodinamica proceselor ireversibile", București, Edit. Academiei, 1964 (traducere din l. polonă).

[6] I. Prigogine, P. Outer, Cl. Herbo, *J. Phys. Chem.*, **52**, 321 (1948).

[7] I. Prigogine, F. Henin, *J. math. Phys.*, **1**, 549 (1960).

[8] E. W. Montrell, J. Ward, *Physica*, **25**, 423 (1959).

[9] P. Mazur, E. W. Montroll, *J. math. Phys.*, **1**, 70 (1960).

[10] L. J. F. Hermans, P. H. Fortuin, P. H. F. Knaap, J. J. M. Beenakker, *Physica*, **46**, 491 (1970).

Variația masei, g_i (în grame) a componentului i, în intervalul de timp dt, se poate exprima prin relația :

$$dg_i = \nu_i M_i d\lambda \qquad \text{(XXXVI, 2—1)}$$

sau în forma :

$$dn_i = \nu_i d\lambda \qquad \text{(XXXVI, 2—2)}$$

unde M_i este masa moleculară a componentului i, n_i numărul de moli, iar λ coeficientul său stoechiometric din reacția chimică respectivă. Coeficientul λ este pozitiv, cînd aparține produsului de reacție și negativ, cînd aparține reactantului ; λ este gradul de avansare al reacției.

3. LEGEA DE CONSERVARE A MASEI ÎN SISTEMELE DESCHISE

În sistemele deschise, variația de masă, dg_i, a unui component i, se compune aditiv dintr-o componentă externă datorată schimbului de masă cu mediul extern, $d_e g_i$ și dintr-o componentă internă, $d_i g_i$, datorată reacțiilor chimice care au loc în sistem. Astfel :

$$dg_i = d_e g_i + d_i g_i \qquad \text{(XXXVI, 3—1)}$$

Însumînd în raport cu toți cei i componenți și avînd în vedere rezultatul (XXXVI, 2—1), se obține variația masei totale :

$$dg = \sum_i d_e g_i + \sum_i \nu_i M_i d\lambda \qquad \text{(XXXVI, 3—2)}$$

Ținînd seama că masa se conservă pentru fiecare component în parte, adică $\sum \nu_i M_i = 0$, expresia legii de conservare a masei în sistemele deschise, devine :

$$dg = d_e g \qquad \text{(XXXVI, 3—3)}$$

Rezultă astfel că variația masei totale, în sistemele deschise, depinde numai de schimbul de masă dintre sistem și mediul extern.

4. LEGEA DE CONSERVARE A ENERGIEI

Toate transformările materiei sînt determinate de intervenția energiei care poate acționa în diferite forme, ca : energie mecanică, termică, electrică, radiantă etc : aceste forme de energie sînt convertibile una în alta, fiind echivalente.

Extinderea principiului echivalenței asupra tuturor formelor de energie este reprezentată de principiul I al termodinamicii numit și prin-

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cipiul conservării energiei, al indistructibilității sale, al unității sau al echivalenței dintre diferitele sale forme. Tratarea extinsă a acestui principiu poate fi urmărită în cap. IV.

5. FORMA GENERALĂ A UNUI BILANȚ

În cele ce urmează, se vor lua în considerare funcțiile de stare introduse în cadrul primului principiu al termodinamicii, în vederea caracterizării transformărilor din sfera de preocupare a termodinamicii proceselor ireversibile, adaptîndu-se formularea sa în raport cu particularitățile proceselor în evoluție. Totodată, concluziile principiului II vor fi reformulate pentru a corespunde acelorași cerințe.

În acest scop se consideră sistemele localizate într-un volum arbitrar V, delimitat de o suprafață $\sum$. Se presupune că un astfel de sistem material este caracterizat de o mărime termodinamică extensivă, Y și de densitatea sa de volum, ρ. Tratarea sistemului din punctul de vedere al termodinamicii proceselor ireversibile, revine la urmărirea variației în timp a mărimii extensive, Y, datorată pe de o parte transportului ei prin suprafața $\sum$, adică de un flux J_y și pe de altă parte, de producerea sau distrugerea sa în interiorul volumului V. Fluxul cantității Y este o mărime scalară, egală cu integrala de suprafață a componentei unui vector cîmp[1], după normala la suprafață. Variația în timp a mărimii extensive Y este dată în felul următor, de relația:

$$\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_V y\rho\,\mathrm{d}V-\int_\Sigma (J_y,\mathrm{d}\Sigma)+\int_V \sigma_y \mathrm{d}V \qquad \text{(XXXVI, 5—1)}$$

y este o mărime specifică și reprezintă valoarea mărimii extensive Y, raportată la unitatea de masă: $\mathrm{d}\sum$ este elementul de suprafață orientat, iar J_y este vectorul flux corespunzător mărimii Y. σ_y este sursa (producția) de mărime Y și reprezintă cantitatea de mărime Y produsă în unitatea de timp și de volum în cursul procesului. Din calcule[1] rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho y) = -\operatorname{div} J_y + \sigma_y \qquad \text{(XXXVI, 5—2)}$$

Se exprimă astfel variația în timp a densității mărimii specifice, y. Această ecuație poate reda variațiile în timp ale densității de masă, de energie și de entropie, prin înlocuirea mărimii Y cu ρ, ρe și respectiv, ρs.

Ecuațiile (XXXVI, 5—1) și (XXXVI, 5—2) exprimă *„bilanțul local"* al unei mărimi, într-un element de volum localizat în spațiu.

În scopul obținerii legii conservării masei, exprimată local, se presupune că în volumul arbitrar, V, au loc l reacții chimice între r componenți. Variația în timp a masei componentului i, care se produce cu viteza v_i,

[1] Rodica Vîlcu, A. Dobrescu, „Termodinamica proceselor ireversibile", Edit. tehnică, București, 1982 (Anexe de calcul).

este conform ecuației (XXXVI, 5—2):

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho_i \boldsymbol{v}_i \qquad \text{(XXXVI, 5—3)}$$

În acest caz sursa de masă, σ_m, egală cu produsul dintre coeficienții stoechiometrici ν_{ij} și viteza de reacție v_j este zero, masa considerîndu-se separat pentru fiecare reacție chimică. Astfel:

$$\sigma_{mi} = \sum_{j=1}^{l} \nu_{ij} v_j = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, r \qquad \text{(XXXVI, 5—4)}$$

Înlocuind viteza componentului i din ecuația (XXXVI, 5—3) cu viteza centrului de masă, v, denumită și viteza baricentrică,

$$\mathrm{v} = \frac{\sum \rho_i \boldsymbol{v}_i}{\rho} \qquad \text{(XXXVI, 5—5)}$$

și însumînd pentru toți cei r componenți termenii ecuației de tipul (XXXVI, 5—3), se obține legea conservării masei.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \mathrm{v} \qquad \text{(XXXVI, 5—6)}$$

Această relație arată că masa totală din orice element de volum al sistemului, se poate schimba numai dacă există un flux de materie din interiorul sau din exteriorul elementului de volum. Ținînd seamă de ecuația operațională:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial t} + (\mathrm{v}, \operatorname{grad}) \qquad \text{(XXXVI, 5—7)}$$

și de relația [1]

$$\operatorname{div}(\rho \mathrm{v}) = \mathrm{v} \operatorname{grad} \rho + \rho \operatorname{div} \mathrm{v}, \qquad \text{(XXXVI, 5—8)}$$

ecuația (XXXVI, 5—6) care exprimă legea conservării masei, devine:

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = -\rho \operatorname{div} \mathrm{v} \qquad \text{(XXXVI, 5—6')}$$

Din toate aceste relații, se poate obține o formulare general valabilă pentru orice proprietate y, exprimată local:

$$\rho \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial(y\rho)}{\partial t} + \operatorname{div}(y \rho \boldsymbol{v}) \qquad \text{(XXXVI, 5—}$$

[1] Rodica Vîlcu, A. Dobrescu, op. cit.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6. BILANȚUL IMPULSULUI

Ecuația de conservare a impulsului se poate obține luînd ca reper ecuația de mișcare a unui sistem. Pentru simplificare, se consideră că asupra componentului i, existent într-un sistem, în care forțele de viscozitate sînt neglijabile, acționează o forță conservativă, F_i, care derivă dintr-un potențial scalar, φ, independent de timp și o presiune scalară, P:

$$F_i = -\operatorname{grad}\varphi; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 \qquad \text{(XXXVI, 6—1)}$$

Cum potențialul scalar, φ, este independent de timp, ecuația de mișcare a sistemului, în notație tensorială este de forma:

$$\rho \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = -\operatorname{Div} \boldsymbol{P} + \sum_{i=1}^{N} \rho_i \boldsymbol{F}_i \qquad \text{(XXXVI, 6—2)}$$

Variația vitezei baricentrice cu timpul, $\mathrm{d}v/\mathrm{d}t$, reprezintă accelerația baricentrică, adică accelerația centrului de greutate al elementului de volum. Pentru simplificare, se presupune că tensorul presiunii, P, este simetric adică: [1]

$$P_{ij} = P_{ji}; \quad \text{cu} \quad i, j = 1, 2, 3 \qquad \text{(XXXVI, 6—3)}$$

Mărimile P_{ij} sînt presiunile datorate viscozității, de care se ține seama la curgerea fluidului. Ele corespund la trei presiuni normale, P_{11}, P_{22} și P_{33} și la șase presiuni tangențiale P_{12}, P_{13}, P_{21}, P_{23}, P_{31} și P_{32}, care acționează asupra fiecărui element de fluid.

Aceste două componente, P_{ij}, formează tensorul de presiune[1], $\mathfrak{P}$ care este redat de matricea

$$\mathfrak{P} = \begin{Vmatrix} P + P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P + P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P + P_{33} \end{Vmatrix} \qquad \text{(XXXVI, 6—4)}$$

Folosind această relație, ecuația de mișcare (XXXVI, 6—2) ia forma:

$$\rho \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = -\operatorname{Div} \mathfrak{P} + \sum_{i=1}^{N} \rho_i \boldsymbol{F}_i \qquad \text{(XXXVI, 6—5)}$$

Vectorul $\operatorname{Div}\mathfrak{P}$ are următoarele componente carteziene: [1]

$$\sum_{i=1}^{3} \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^{3} \frac{\partial \mathfrak{P}_{ji}}{\partial x_j} \qquad \text{(XXXVI, 6—6)}$$

[1] Rodica Vîlcu, A. Dobrescu, op. cit.

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

În acord cu proprietatea (XXXVI, 5—10) ecuația de mișcare (XXXVI,6—5) ia următoarea formă:

$$\frac{\partial \rho \boldsymbol{v}}{\partial t} = -\operatorname{Div}(\mathfrak{P} + \rho \mathsf{v}\,;\, \mathsf{v}) + \sum_{i=1}^{N} \rho_i \boldsymbol{F}_i, \quad \text{(XXXVI, 6—7)}$$

unde $\rho \mathsf{v}\,;\, \mathsf{v}$ este produsul diadic al vectorilor $\rho \mathsf{v}$ și v.

Se remarcă cu ușurință că această relație are forma unui bilanț local. Într-adevăr se știe din mecanică că legea conservării impulsului se supune condiției potrivit căreia forțele exterioare nu acționează asupra sistemului. Această observație permite să se identifice termenul $\sum_{i=1}^{N} \rho_i \boldsymbol{F}_i$ cu sursa de impuls, iar mărimea $(\mathfrak{P} + \rho \mathsf{v}\,;\, \mathsf{v})$ cu fluxul de impuls.

Ecuația (XXXVI, 6—7) furnizează primul exemplu de flux tensorial.

În cazul în care asupra sistemului nu acționează nici o forță, sursa de impuls este zero și impulsul se conservă.

Ecuația mișcării conține analiza completă a stării mecanice a unui sistem și permite astfel deducerea bilanțului energiei cinetice pentru mișcarea centrului de greutate al sistemului. În acest scop se înmulțește ecuația (XXXVI, 6—5) cu viteza baricentrică, v, și se obține relația:

$$\rho \frac{\mathrm{d} \frac{1}{2} \mathsf{v}^2}{\mathrm{d}t} = -\operatorname{div}(\mathfrak{P} \cdot \mathsf{v}) + \mathfrak{P} : \operatorname{Grad} \mathsf{v} + \sum \rho_i \boldsymbol{F}_i \mathsf{v} \quad \text{(XXXVI, 6—8)}$$

în care:

$$\mathfrak{P} : \operatorname{Grad} \mathsf{v} = \sum_{i,j=1}^{3} P_{ij} \frac{\partial \mathsf{v}_i}{\partial x_j} = \sum_{i,j=1}^{3} P_{ji} \frac{\partial \mathsf{v}_i}{\partial x_j} \quad \text{(XXXVI, 6—9)}$$

este un produs scalar al tensorilor $\mathfrak{P}$ și Grad v.

Ținînd seama de ecuația generală (XXXVI, 6—6), relația (XXXVI, 6—8) devine:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2} \rho \mathsf{v}^2\right) = -\operatorname{div}\left(\frac{1}{2} \rho \mathsf{v}^2 \mathsf{v} + \mathfrak{P} \boldsymbol{v}\right) + \mathfrak{P} : \operatorname{Grad} \mathsf{v} + \sum \rho_i \boldsymbol{F}_i \cdot \mathsf{v} \quad \text{(XXXVI, 6—10)}$$

Această ecuație exprimă explicit variația densității de energie cinetică a unui sistem aflat într-un volum egal cu unitatea.

Pentru a obține ecuația densității de energie potențială baricentrică, se introduce noțiunea de flux de difuzie, J_i, definit de relația:

$$\boldsymbol{j}_i = \rho_i(\mathsf{v}_i - \mathsf{v})\,; \quad \left(\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{J}_i = 0\right) \quad \text{(XXXVI, 6—11)}$$

Dacă în relația (XXXVI, 5—3) se înlocuiește produsul $\rho_i \mathsf{v}_i$ cu expresia sa din relația (XXXVI, 6—11), adică $\rho_i \mathsf{v}_i = J_i + \rho_i \mathsf{v}$, se obține varia-

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ţia în timp a densităţii de masă a componentului i, în funcţie de viteza baricentrică şi fluxul de difuzie al aceluiaşi component.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \operatorname{div} \rho_i \mathbf{v} - \operatorname{div} \boldsymbol{J}_i \qquad \text{(XXXVI, 6—12)}$$

Avînd în vedere că potenţialul scalar, întîlnit în relaţia ((XXXVI, 6—1), este independent de timp, bilanţul densităţii energiei potenţiale este determinat în mod univoc (1) de bilanţul de masă al componenţilor sistemului. Astfel se poate înmulţi (XXXVI, 6—12) cu potenţialul scalar φ_i, al componentului i. Prin însumare pentru toţi componenţii, se obţine:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varphi) = - \sum \varphi_i \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v} + \boldsymbol{J}_i) \qquad \text{(XXXVI, 6—13)}$$

Această relaţie se mai poate scrie ţinînd seamă de ecuaţiile (XXXVI, 6—1) şi se obţine în final expresia:

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} = - \operatorname{div}\left(\rho\varphi\mathbf{v} + \sum_{i=1}^{N} \varphi_i \boldsymbol{J}_i\right) - \sum_{i=1}^{N} \rho_i \boldsymbol{F}_i \cdot \mathbf{v} - \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{J}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \qquad \text{(XXXVI, 6—14)}$$

Adunînd membru cu membru ecuaţiile (XXXVI, 6—10) şi (XXXVI, 6—14), se obţine suma densităţilor de energie cinetică şi potenţială, deci:

$$\frac{\partial \rho\left(\frac{1}{2}\mathbf{v}^2 + \varphi\right)}{\partial t} = \operatorname{div}\left[\rho\left(\frac{1}{2}\mathbf{v}^2 + \varphi\right)\mathbf{v} + \mathfrak{P} \cdot \mathbf{v} + \sum_{i=1}^{N} \varphi_i \boldsymbol{J}_i\right] + \qquad \text{(XXXVI, 6—15)}$$

$$+ \mathfrak{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} - \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{J}_i \boldsymbol{F}_i$$

Această ecuaţie de bilanţ arată că suma energiilor cinetică şi potenţială nu se conservă, deoarece în membrul al doilea al ecuaţiei (XXXVI, 6—15) apare un „termen sursă" de forma:

$$: \operatorname{Grad} \mathbf{v} - \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{J}_i \cdot \boldsymbol{F}_i$$

care nu se anulează. Acest lucru era dealtfel de aşteptat, deoarece în studiu a fost luat un sistem mecanic, a cărui energie totală — care se conservă — nu este formată numai din energie cinetică şi potenţială ci şi din energie internă.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7. BILANȚUL DE ENERGIE

Legea conservării energiei se aplică energiei totale a unui sistem: înseamnă că nu există sursă de energie totală, deoarece conform legii de conservare, energia totală a unui sistem se poate modifica numai dacă există un flux de energie din interiorul sau exteriorul volumului în care este localizat sistemul dat. În felul acesta, expresia bilanțului local al energiei totale este:

$$\frac{\partial(\rho e_{tot})}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_{e,\,tot} \qquad \text{(XXXVI, 7—1)}$$

e_{tot} este energia specifică totală și are expresia:

$$e_{tot} = \frac{1}{2} v^2 + \varphi + e \qquad \text{(XXXVI, 7—2)}$$

e reprezintă energia internă specifică (energia pe unitatea de masă).

În relația (XXXVI, 7—1) apare fluxul de energie totală pe unitatea de suprafață și timp, $\boldsymbol{J}_{e,\,tot}$. Acest flux depinde de mai multe fluxuri și anume: fluxul de convecție, $\rho e_{tot} \mathbf{v}$, datorat vitezei baricentrice; fluxul de energie $\mathfrak{P} \cdot \mathbf{v}$, datorat lucrului mecanic efectuat asupra sistemului; fluxul de energie potențială $\sum_{i=1}^{N} \varphi_i \boldsymbol{J}_i$ datorat difuziei și fluxul de căldură $\boldsymbol{J}_q$. Rezultă astfel:

$$\boldsymbol{J}_{e,\,tot} = \rho e_{tot} \mathbf{v} + \mathfrak{P} \cdot \mathbf{v} + \sum_{i=1}^{N} \varphi_i \boldsymbol{J}_i + \boldsymbol{J}_q \qquad \text{(XXXVI, 7—3)}$$

Se observă că ansamblul ultimilor trei termeni ai membrului al doilea al acestei ecuații, constituie fluxul de conducție. Se poate considera, de asemenea, că ecuațiile (XXXVI, 7—2) și (XXXVI, 7—3) definesc energia internă, respectiv fluxul caloric.

Dacă se introduc relațiile (XXXVI, 7—2) și (XXXVI, 7—3) în relația (XXXVI, 7—1) și se scade relația (XXXVI, 6—15), se obține expresia bilanțului local de energie internă.

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho e \mathbf{v} + \boldsymbol{J}_q) - \mathfrak{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{J}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \qquad \text{(XXXVI, 7—4)}$$

Această relație are forma ecuației generale (XXXVI, 5—2) și exprimă variația în timp a energiei interne specifice. Termenul sursă care apare în această relație $\left(- \mathfrak{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{J}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \right)$ este egal și de semn contrar cu termenul sursă din relația (XXXVI, 6—15) privitor la suma densităților de energie cinetică și potențială, ceea ce confirmă conținutul relației (XXXVI, 7—1), adică energia totală a unui sistem se conservă.

8. FORMULAREA LOCALĂ A PRINCIPIULUI I AL TERMODINAMICII

Odată stabilită expresia densității de energie internă, se poate formula local primul principiu al termodinamicii. În acest scop tensorul presiunii totale se descompune în două părți, una scalară P și una tensorială Π, deci:

$$\mathfrak{P} = P\mathbf{U} + \Pi \qquad \text{(XXXVI, 8—1)}$$

unde $\mathbf{U}$ este tensorul unitate cu elemente:

$$\delta\alpha\beta = \begin{cases} 1, & \text{pentru } \alpha = \beta \\ 0, & \text{pentru } \alpha \neq \beta \end{cases}$$

Presiunea scalară, P, reprezintă presiunea hidrostatică, iar cea tensorială reprezintă presiunea viscoasă care se anulează la echilibrul termodinamic.

Ținîndu-se seama de expresia produsului scalar dintre tensorul unitate $\mathbf{U}$ și Grad $\mathbf{v}$

$$\mathbf{U} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} = \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} \delta\alpha\beta \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\alpha} = \operatorname{div} \mathbf{v} \qquad \text{(XXXVI, 8—2)}$$

și aplicînd proprietatea (XXXVI, 5—9), ecuația de bilanț (XXXVI, 7—4) devine:

$$\rho \frac{de}{dt} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_q - \rho \operatorname{div} \mathbf{v} - \Pi : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{J}_i \boldsymbol{F}_i$$

(XXXVI, 8—3)

Definind variația de căldură pe unitatea de masă în funcție de fluxul de căldură, prin relația:

$$\rho \frac{dq}{dt} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_q \qquad \text{(XXXVI, 8—4)}$$

ecuația (XXXVI, 8—3) ia următoarea expresie:

$$\rho \frac{de}{dt} = \rho \frac{dq}{dt} - \rho \operatorname{div} \mathbf{v} - \Pi : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{J}_i \boldsymbol{F}_i$$

(XXXVI, 8—5)

Dacă se scrie legea conservării masei (relația (XXXVI, 5—9)) pentru un volum specific $v = \rho^{-1}$ se obține:

$$\frac{\mathrm{d}\left(\frac{1}{\rho}\right)}{dt} = -\rho \operatorname{div} \mathbf{v};$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dar

$$v^2 = \frac{1}{\rho^2}$$

deci

$$-\frac{dv}{v^2 dt} = \rho \operatorname{div} v$$

sau

$$\rho^2 \frac{dv}{dt} = \rho \operatorname{div} \boldsymbol{v}$$

După simplificare se obține:

$$\rho \frac{dv}{dt} = \operatorname{div} v \qquad \text{(XXXVI, 8—6)}$$

Înlocuind în relația (XXXVI, 8—5) expresia divergenței vitezei baricentrice din ecuația (XXXVI, 8—6) se obține relația:

$$\frac{de}{dt} = \frac{dq}{dt} - P\frac{dv}{dt} - \boldsymbol{v} : \operatorname{Grad} v + \frac{1}{\rho}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{J}_i \boldsymbol{F}_i \quad \text{(XXXVI, 8—7)}$$

Ecuația aceasta exprimă principiul I al termodinamicii în formă locală, pentru sisteme în care nu acționează cîmpuri de forțe electromagnetice. Ea este exprimată în raport cu mărimi specifice și constituie o formulare mai completă a principiului I față de expresia tradițională, ținînd seama și de fenomene cu caracter ireversibil, prin termenii suplimentari conținuți de ecuația (XXXVI, 8—7). Într-adevăr, dacă în ultima relație se suprimă ultimii termeni ai membrului al doilea, se obține expresia principiului I al termodinamicii pentru procese cvasistatice, în binecunoscuta formă particularizată pentru mărimi specifice:

$$de = dq - P\,dv \qquad \text{(XXXVI, 8—8)}$$

9. BILANȚUL DE ENTROPIE. SURSĂ ȘI FLUX DE ENTROPIE

În termodinamica proceselor ireversibile, expresia bilanțului de entropie joacă un rol analog principiului al doilea din termodinamica clasică.

Pentru formularea bilanțului de entropie, se urmează un procedeu în etape. Prima etapă constă în enunțarea principiului al doilea într-o formă analoagă relației (XXXVI, 8—7) sau cu alte cuvinte, în stabilirea formei generale a bilanțului de entropie. Această formulare locală nu ține seama explicit de procesele ireversibile care intervin în sistem, încît apare necesitatea celei de-a doua etape care are menirea de a stabili o expresie explicită a acestui principiu, prin punerea ecuației lui Gibbs sub o „formă locală". A treia etapă este cea care identifică fluxul și sursa de entropie [1].

[1] R. Haase, *Z. phys. Chem.* (Frankfurt), **12**, 1 (1957); ibid., **9**, 355 (1956).

Primele două etape ale raţionamentului au la bază postulatul termodinamicii care arată că la scară macroscopică orice element de masă poate fi considerat ca o fază deosebită care verifică ecuaţia fundamentală a termodinamicii sub o formă mai generală; în absenţa fenomenelor de relaxare elementul de masă se găseşte în stare de echilibru intern şi ecuaţia fundamentală se aplică sub forma ei uzuală.

Acest postulat al termodinamicii permite să se scrie:

$$S = \int_V \rho s \, dV \qquad \text{(XXXVI, 9—1)}$$

unde s este entropia specifică, adică entropia unităţii de masă.

Ţinînd seama de relaţia care exprimă variaţia de entropie a unui sistem în funcţie de variaţia entropiei externe şi interne,

$$dS = d_e S + d_i S \quad \text{sau} \quad \frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt},$$

se poate scrie:

$$\frac{d_e S}{dt} = -\int (\boldsymbol{J}_{S,\,\text{tot}},\, d\boldsymbol{\Sigma}) \qquad \text{(XXXVI, 9—2)}$$

şi

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma \, dV \qquad \text{(XXXVI, 9—3)}$$

σ reprezintă sursa de entropie, iar $J_{S,\,\text{tot}}$ fluxul total de entropie.

În virtutea teoremei lui Gauss se poate scrie:

$$\int_\Sigma (\boldsymbol{J}_{S,\,\text{tot}},\, d\boldsymbol{\Sigma}) = \int_V \operatorname{div} \boldsymbol{J}_{S,\,\text{tot}} \, dV \qquad \text{(XXXVI, 9—4)}$$

Relaţiile (XXXVI, 9—1) — (XXXVI, 9—4), introduse în expresia variaţiei de entropie, conduc la:

$$\int_V \left(\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{J}_{S,\,\text{tot}} - \sigma \right) dV = 0 \qquad \text{(XXXVI, 9—5)}$$

sau considerîndu-se un volum arbitrar V, relaţia (XXXVI, 9—5) devine:

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_{S,\,\text{tot}} + \sigma \qquad \text{(XXXVI, 9—6)}$$

sau

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_{S,\,\text{tot}} + \sigma \qquad \text{(XXXVI, 9—7)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Inegalitatea $dS_{E,V} \geqslant 0$, atrage după sine o altă inegalitate, şi anume:

$$\sigma_{E,V} \geqslant 0 \qquad \text{(XXXVI, 9—8)}$$

Anularea sursei de entropie relevă un sistem în echilibru, iar valoarea sa pozitivă este proprie unui proces în evoluţie.

Ecuaţiile (XXXVI, 9—6) şi (XXXVI, 9—8) constituie bilanţul densităţii de entropie. Legile valabile pentru sisteme macroscopice rămîn valabile şi local, pentru părţi foarte mici din sistem, dar pentru care mai au încă sens mărimile macroscopice.

Fluxul total de entropie se descompune în două componente, şi anume o componentă de convecţie, $\rho s v$ şi una de conducţie J_s, deci:

$$\boldsymbol{J}_{S,\,\text{tot}} = \rho s \boldsymbol{v} + \boldsymbol{J}_S \qquad \text{(XXXVI, 9—9)}$$

Considerînd fluxul de entropie reprezentat numai de mărimiea $\boldsymbol{J}_S$, pentru bilanţul baricentric de entropie se obţine expresia:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_S + \sigma \qquad \text{(XXXVI, 9—10)}$$

Trecînd la etapa a doua a raţionamentului propus, se scrie ecuaţia de corelare a primelor două principii ale termodinamicii, în raport ca mărimi specifice, pentru abateri mici de la echilibru:

r = număr de componente

$$T ds = de + P dv - \sum_i \mu_i d(c_\rho)_i \qquad \text{(XXXVI, 9—11)}$$

Această relaţie arată că entropia specifică s este pozitivă şi este o funcţie de energie internă specifică, e, de volumul specific v, de fracţiunile de masă, $(c_\rho)_i$ (definite ca raportul dintre densitatea componentului i şi densitatea totală, $\left[(c_\rho)_i = \frac{\rho_i}{\rho}\right]$, precum şi de potenţialul chimic specific al componenţilor, μ_i. În cursul acestei etape, sînt considerate numai $(r-1)c_\rho$ variabile independente. În cazul în care sînt prezente reacţii chimice, numărul variabilelor independente este mai mic decît $(r-1)c_\rho$.

Cu ajutorul relaţiei

$$\sum_{i=1}^{r} c_i = 1 \qquad \text{(XXXVI, 9—12)}$$

se poate scrie:

$$T ds = de - P\, dv + \sum_{i=1}^{r-1} (\mu_i - \mu_r)\, d(c_\rho)_i \qquad \text{(XXXVI, 9—13)}$$

Primul postulat al termodinamicii permite să se aplice ecuaţia (XXXVI, 9—11) unui element de masă participant la mişcarea baricen-

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

trică, astfel:

$$T\frac{ds}{dt}=\frac{de}{dt}+P\frac{dv}{dt}-\sum_{i=1}^{r}\mu_i\frac{d(c_\rho)_i}{dt} \qquad \text{(XXXVI, 9—14)}$$

Derivatele care apar în membrul al doilea au fost definite prin relațiile (XXXVI, 5—7), (XXXVI, 8—6) și prin relația $\rho d(c_\rho)_i = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_i + \sum_{i=1}^{r}\nu_{ij}J_i$, care arată că variația baricentrică a concentrației este zero, cînd nu există difuzie și reacții chimice, încît se poate scrie:

$$\rho\frac{ds}{dt}=-\frac{1}{T}\operatorname{div}\boldsymbol{J}_q-\frac{1}{T}\boldsymbol{\Pi}:\operatorname{Grad}v+\frac{1}{T}\sum_{i=1}^{r}\boldsymbol{J}_i\boldsymbol{F}_i+ \qquad \text{(XXXVI, 9—15)}$$

$$+\frac{1}{T}\sum_{i=1}^{r}\mu_i\operatorname{div}\boldsymbol{J}_i+\frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r}v_jA_j$$

Ultimul termen din membrul al doilea reprezintă contribuția reacțiilor chimice care se produc cu viteza v, la variația în timp a densității de entropie.

Mărimile A_j se numesc afinități chimice sau forțe termodinamice (nu este vorba de forțe de tip Newton) și au fost introduse de De Donder[1].

$$A_j=-\sum_{i=1}^{n}\nu_{ij}\mu_i \qquad \text{(XXXVI, 9—16)}$$

Ele sînt nule la echilibrul chimic (capitolul XXVI).

Membrul întîi al ecuației (XXXVI, 9—15) relevă un bilanț baricentric de entropie: totuși, această ecuație nu permite definirea univocă a fluxului și a sursei de entropie, deoarece membrul al doilea al ecuației poate fi scris în moduri diferite, fie utilizînd operatorii diferențiali, fie utilizînd relații pur termodinamice. Avînd în vedere că sursa de entropie este pozitivă în afara echilibrului și zero la echilibru, se exclud transformările care nu îndeplinesc aceste condiții. Pentru a pune în evidență astfel de transformări, este suficient să se pună ecuația (XXXVI, 9—15) sub forma unui bilanț explicit. În acest sens se ține seama că membrul al doilea al acestei ecuații reprezintă sursa de entropie, fluxul de entropie fiind nul. Punînd de asemenea $T_i = 0$; $J_i = 0$ $(i = 1, 2, \ldots r)$; $J_j = 0$ $(j = 1, 2, \ldots \ldots, n)$, membrul al doilea al acestei ecuații se simplifică la: $-\frac{1}{T}\operatorname{div}\boldsymbol{J}_q$, ceea ce duce la relația:

$$\rho\frac{ds}{dt}=-\frac{1}{T}\operatorname{div}\boldsymbol{J}_q \qquad \text{(XXXVI, 9—17)}$$

[1] Th. De Donder, „L.'Affinité", Paris, 1936.

Este posibil ca pentru un anumit flux de căldură, într-o anumită regiune a unui sistem, să fie îndeplinită relația : $\operatorname{div} \boldsymbol{J}_q > 0$, ceea ce atrage după sine o sursă de entropie negativă, $\sigma < 0$. În felul acesta se poate trage concluzia că ecuația (XXXVI, 9—15) nu poate servi ca bază în definirea fluxului și a sursei de entropie. Această dificultate persistă în toate transformările pentru care sursele comportă o divergență. În consecință se poate spune că baza tuturor definițiilor pentru fluxul și sursa de entropie va fi o transformare care elimină toți factorii care multiplică divergențele membrului a doilea al ecuației (XXXVI, 9—15), obținîndu-se în felul acesta relația :

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \frac{\boldsymbol{J}_q - \sum_i \mu_i \boldsymbol{J}_i}{T} - \frac{1}{T^2} \boldsymbol{J}_q \operatorname{grad} T - \frac{1}{T} \sum_i \boldsymbol{J}_i \left[T \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \boldsymbol{F}_i \right] -$$

$$- \frac{1}{T} \Pi : \operatorname{Grad} v + \frac{1}{T} \sum_j v_j A_j \qquad \text{(XXXVI, 9—18)}$$

Făcînd o comparație între această ecuație și ecuația (XXXVI, 9—7), se poate formula fluxul de entropie astfel :

$$\boldsymbol{J}_S = \frac{1}{T} (\boldsymbol{J}_q - \sum_i \mu_i \boldsymbol{J}_i) \qquad \text{(XXXVI, 9—19)}$$

care duce la o sursă de entropie de forma :

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \boldsymbol{J}_q \cdot \operatorname{grad} T - \frac{1}{T} \sum_i \boldsymbol{J}_i \left[T \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \boldsymbol{F}_i \right] -$$

$$- \frac{1}{T} \Pi : \operatorname{Grad} v + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^{n} v_j A_j \qquad \text{(XXXVI, 9—20)}$$

Se vede că fluxul de entropie este compus din două părți : prima parte este un flux calorific divizat prin temperatura absolută, J_q/T, în timp ce a doua parte este legată de fenomenul de difuziune.

În privința sursei de entropie ecuația (XXXVI, 9—20) verifică inegalitatea (XXXVI, 9—8) și arată că sursa de entropie este o sumă algebrică a produsului dintre un flux (de : difuziune $\boldsymbol{J}_i$, căldură $\boldsymbol{J}_q$ moment, numit și tensorul presiunii de viscozitate, Π, viteza reacției chimice v_j, și un tensor care reprezintă gradientul unei variabile, intensive de stare (gradient de temperatură, potențial chimic, viteză baricentrică).

Cantitățile care înmulțesc fluxurile din ecuația (XXXVI, 9—20) au fost denumite afinități sau forțe termodinamice (accepțiunea de forță fiind diferită de forțele de tip Newton) (1), (2). Forțele termodinamice se notează în general cu X_i. În felul acesta ecuația (XXXVI, 9—20) ia o formă mult mai simplă :

$$\sigma = \sum_i J_i X_i \qquad \text{(XXXVI, 9—21)}$$

J_i și X_i pot fi orice componente ale fluxurilor și forțelor termodinamice.

Expresia sursei de entropie nu se schimbă dacă viteza baricentrică este înlocuită cu o viteză medie arbitrară. Această afirmație constituie *teorema lui Prigogine* enunțată astfel: *pentru stări staționare, sursa de entropie rămîne invariantă la schimbarea stării de referință.* Se reține faptul că stările staționare sînt stări speciale de echilibru în care derivatele locale ale mărimilor de stare sînt nule, sau stările în care parametrii de stare sînt independenți de timp.

Deși condiția (XXXVI, 9—8) este îndeplinită, totuși definițiile date de relațiile (XXXVI, 9—19) și (XXXVI, 9—20) nu sînt univoce, deoarece sînt posibile și alte transformări ale fluxurilor și forțelor termodinamice care duc la alte definiții pentru fluxul și producția de entropie. Situația aceasta se întîlnește și în termodinamica clasică unde definirea parametrilor intensivi depinde de alegerea reprezentării, funcția caracteristică putînd fi adaptată cerințelor unei probleme cu ajutorul unei transformări Legendre. În ciuda acestui fapt rezultatele obținute nu depind nici de reprezentare nici de alegerea funcției caracteristice, ceea ce se întîmplă și în termodinamica proceselor ireversibile, încît se poate spune că toate definițiile producției de entropie care verifică inegalitatea (XXXVI, 9—8), conduc la rezultate identice [1-5]

[1] C. Eckart, *Phys. Rev.*, 58, 267 (1940).
[2] J. Meixner, „Thermodynamik der Irreversiblen Prozesse", Aachen, 1954.
[3] I. Prigogine, Thermodynamics of Irreversible Processes", Illinois, 1955.
[4] K. G. Denbigh, „The Thermodynamics of the Steady State", London, N. Y., 1951.
[5] D. D. Fitts, „Non-Equilibrium Thermodynamics", N. Y., 1962.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ECUAȚII FENOMENOLOGICE

1. ECUAȚII FENOMENOLOGICE ȘI COEFICIENȚI FENOMENOLOGICI

Experiența arată că pentru procesele ireversibile care nu se află departe de echilibru, fluxurile J_i sînt într-o primă aproximație dependente liniar de forțele termodinamice, X_k. Această dependență liniară se exprimă matematic prin ecuații numite *ecuații fenomenologice*, care au forma generală [1-5]:

$$J_i = \sum_{k=1}^{r} L_{ik} X_k \qquad i = 1,2, \ldots, r \qquad \text{(XXXVII, 1—1)}$$

Coeficienții L_{ik} se numesc *coeficienți fenomenologici* și pot fi funcții arbitrare de parametrii de stare (temperatură, presiune, compoziție etc.). Se presupune că acești coeficienți fenomenologici nu depind de fluxurile J_i sau de forțele termodinamice X_k.

Ecuațiile generale (XXXVII, 1—1) sînt formulări largi pentru cîteva legi, ca:

a) *Legea lui Fick* prin care se stabilește relația liniară dintre fluxul de difuzie, de materie și gradientul de concentrație;

b) *Legea lui Fourier* pentru conducția termică, prin care se arată că fluxul de căldură este o funcție liniară de gradientul de temperatură;

c) *Legea* potrivit căreia viteza de reacție, în stări apropiate de echilibru, este în relație liniară cu afinitatea chimică.

Matricea coeficienților fenomenologici, L_{ik}, trebuie să satisfacă o serie de condiții în vederea simplificării formei ecuațiilor fenomenologice. Prima condiție care se impune matricei L, decurge din exprimarea principiului al doilea al termodinamicii sub forma inegalității $\sigma \geqslant 0$.

Matricea coeficienților fenomenologici, L_{ik}, este o matrice simetrică $L_{ik} = L_{ki}$. Deoarece sursa de entropie, σ, este o formă pătratică pozitiv definită,

$$\sigma = \sum_{i,k=1}^{r} L_{ik} X_k X_i \geqslant 0 \qquad \text{(XXXVII, 1—2)}$$

trebuie să satisfacă pentru oricare pereche L_{ii}, L_{kk} $(i \neq k)$, condiția

$$L_{ii} \cdot L_{kk} - \frac{1}{4}(L_{ik} + L_{ki})^2 \qquad \text{(XXXVII, 1—3)}$$

Această condiție împreună cu $L_{ii} > 0$ $(i = 1,2, \ldots r)$ reprezintă condițiile suficiente pentru ca $\sigma \geqslant 0$.

---

[1] L. Onsager, *Phys. Rev.* (a), **37**, 405 (1931); 6, **38**, 2265 (1931).
[2] H. B. G. Casimir, *Rev. Mod. Phys.*, **17**, 343 (1945).
[3] L. Onsager, S. Machlup, *Phys. Rev.*, **91**, 1505, 1512 (1953).
[4] J. G. Kirkwood, D. D. Fitts, *J. Chem. Phys.*, **33**, 317 (1960).
[5] B. D. Coleman, C. Traesdell, *J. Chem. Phys.*, **33**, 28 (1960).

Pentru procesele ireversibile, cum ar fi trecerea curentului electric de conducție printr-un conductor, termenul de sursă de entropie este înlocuit cu noțiunea de „funcție de împrăștiere".

2. PRINCIPIUL DE SIMETRIE AL LUI CURIE

Se presupune că sistemul luat în studiu are o anumită simetrie spațială. Ținînd seama că fluxurile și forțele termodinamice nu au același caracter tensorial, proprietățile de simetrie ale sistemului, de exemplu rotirea, acționează diferit asupra lor astfel încît componentele carteziene ale fluxului nu depind de toate componentele carteziene ale forțelor termodinamice.

Forțele termodinamice care intervin în expresia sursei de entropie sînt de tip scalar, vectorial și tensorial.

Forma cea mai generală a sursei de entropie, σ, este :

$$\sigma = \sum_{i=1}^{N_s} J_i X_i + \sum_{i=1}^{N_a} (J_i^a, X_i^a) + \sum_{i=1}^{N_p} (J_i^p, X_i^p) + \sum_{i=1}^{N_t} (\mathbf{J}_i : \mathbf{X}_i) \quad \text{(XXXVII, 2—1)}$$

Această expresie conține în prima sumă forțele X_i și fluxurile J_i care sînt de tip scalar ; iar în cea de a doua și a treia sumă forțele și fluxurile sînt de tip vectorial, indicii a și p desemnînd caracterul acestor vectori și anume axiali sau polari. În ultima sumă forțele și fluxurile sînt de tip tensorial.

Fluxurile termodinamice care intervin în expresia (XXXVII, 2—1) sînt funcții liniare și omogene de forțele termodinamice. Deoarece forțele termodinamice sînt în general tensori de ordin 0,1 sau 2, rezultă că și fluxurile termodinamice sînt mărimi tensoriale de ordin 0,1 sau 2.

Dacă într-un sistem fără simetrie spațială există o forță termică X_1, care generează un flux de energie J_1 și o forță de concentrație X_2 care generează un flux de substanță J_2, se pot scrie expresiile acestor fluxuri după cum urmează :

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \quad \text{(XXXVII, 2—2)}$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \quad \text{(XXXVII, 2—3)}$$

în care X_1 și J_1 sînt mărimi conjugate, iar J_2 și X_2 sînt denumite mărimi cuplate. Rezultă că forța de concentrație poate produce un flux de energie, iar forța termică poate provoca apariția unui flux de substanță. Aceste efecte sînt cunoscute sub numele de efecte încrucișate și reprezintă legăturile care există între două fluxuri J_1 și J_2 și forțele conjugate cu ele, X_1 și X_2, în care forța X_1 produce fluxul cuplat J_2 și forța X_2 fluxul cuplat J_1. Și în acest caz intervine însă principiul lui Curie, potrivit căruia un scalar nu poate avea un efect vectorial și un vector nu poate avea un efect tensorial.

3. RELAȚIILE DE RECIPROCITATE ALE LUI ONSAGER ȘI PRINCIPIUL REVERSIBILITĂȚII MICROSCOPICE

O altă simplificare a matricei coeficienților fenomenologici, este introdusă de relațiile de reciprocitate ale lui Onsager, conform cărora matricea L este simetrică. Matematic aceasta se exprimă prin relația :

$$L = L^T \qquad \text{(XXXVII, 3—1)}$$

unde L^T este matricea transpusă [1] sau mai simplu :

$$L_{ik} = L_{ki} \qquad \text{(XXXVII, 3—2)}$$

Contrar principiului Curie, care rezultă printr-un raționament pur macroscopic, deducerea relațiilor Onsager face apel la teoria statistică a fluctuațiilor și la principiul reversibilității microscopice.

Din punct de vedere statistic, starea de echilibru a unui sistem izolat adiabatic nu este o stare de repaus ; ea este o stare de echilibrare statistică a proceselor moleculare care decurg în sensuri opuse. Se spune că au loc fluctuații față de starea de echilibru, în timpul cărora entropia variază în jurul valorii de echilibru.

S-a constatat că fiecărui grad de libertate al fluctuației îi revine în medie aceeași valoare a abaterii entropiei, egală cu $-\frac{1}{2}k$ (unde k este constanta lui Boltzmann).

Principiul reversibilității microscopice, cunoscut și sub numele de principiul echilibrului microscopic, postulează că ecuațiile de mișcare ale particulelor individuale sînt invariante la inversarea timpului, adică la transformarea $t \to -t$. Ecuația (XXXVII, 3—1) arată în felul acesta, că toate forțele sînt funcții pare de timp. Forțele care verifică această ipoteză se numesc forțe de tip α.

Dacă forțele care intervin în fluctuații sînt date de produsul vectorial a doi vectori, atunci pentru inversarea totală a evenimentelor moleculare la inversarea timpului, trebuie să se schimbe semnul ambilor vectori. Astfel de forțe se numesc forțe de tip β. Deci, pentru generalizarea ecuației (XXXVII, 3—1) este necesară introducerea unui parametru ξ, definit prin relație :

$$\xi = \begin{cases} 1, \text{ dacă } X_i \text{ este de tip } \alpha \\ -1, \text{ dacă } X_i \text{ este de tip } \beta \end{cases} \qquad \text{(XXXVII, 3—3)}$$

Folosind acești parametri, relațiile de reciprocitate (XXXVII, 3—2) în absența unui cîmp magnetic, iau forma :

$$L_{ik} = \xi_i \xi_k L_{ki} \qquad \text{(XXXVII, 3—4)}$$

[1] Rodica Vîlcu, A. Dobrescu, op. cit. (Anexe de calcul).

S-a demonstrat că relaţiile de reciprocitate ale lui Onsager se menţin şi la o transformare liniară a fluxurilor şi forţelor termodinamice, cu condiţia ca sursa de entropie să fie invariantă. Mai mult decît atît, s-a demonstrat că în cazul unei transformări liniare a fluxurilor şi forţelor termodinamice, se pot alege seturi de coeficienţi care să satisfacă relaţiile lui Onsager.

Folosirea ecuaţiilor fenomenologice şi a legilor termodinamicii transcrisă în formă locală, permit examinarea mai completă a fenomenelor ireversibile şi a evoluţiei lor în timp, în vecinătatea echilibrului.

4. INVARIANŢA RELAŢIILOR LUI ONSAGER LA TRANSFORMAREA FORŢELOR ŞI FLUXURILOR TERMODINAMICE

Potrivit ecuaţiei (XXXVI, 9—21), sursa de entropie se prezintă sub forma unei sume de produse între forţele termodinamice şi fluxurile lor conjugate :

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} J_i X_i$$

Se presupune că fluxurile, J_i, pot fi exprimate prin ecuaţiile fenomenologice (XXXVII, 1—1) adică :

$$J_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_k \qquad i = 1, 2, 3, \ldots, n$$

şi că relaţiile lui Onsager sînt satisfăcute, adică $L_{ik} = L_{ki}$.

Se notează cu L_{ik}^{-1} elementele matricei reciproce, formată din elementele L_{ik}. Din ecuaţia precedentă se poate deduce :

$$X_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik}^{-1} J_k \qquad i = 1, 2, \ldots, n \qquad \text{(XXXVII, 4—1)}$$

În felul acesta sursa de entropie ia formele :

$$\sigma = \sum_{i,k=1}^{n} L_{ik} X_i X_k \qquad \text{(XXXVII, 4—2)}$$

şi

$$\sigma = \sum_{i,k=1}^{n} L_{ik}^{-1} J_i J_k \qquad \text{(XXXVII, 4—3)}$$

Se poate efectua o transformare liniară şi nesingulară pentru fluxurile termodinamice, după relaţia :

$$J_i' = \sum_{k=1}^{n} \lambda_{ik} J_k \qquad i = 1, 2, \ldots, n \qquad \text{(XXXVII, 4—4)}$$

Folosind relaţia de invarianţă a sursei de entropie :

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} J_i' X_i' = \sum_{i=1}^{n} J_i X_i \qquad \text{(XXXVII, 4—5)}$$

BCUJAS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și relația (XXXVII, 4—4), forțele termodinamice transformate iau forma:

$$X'_i = \sum_{k=1}^{n} \lambda_{ki}^{-1} X_k \qquad \text{(XXXVII, 4—6)}$$

și

$$X_i = \sum_{k=1}^{n} \lambda_{ki} X'_k \qquad \text{(XXXVII, 4—7)}$$

Utilizînd aceste noi forțe și fluxuri termodinamice, ecuațiile fenomenologice corespunzătoare, se pot scrie în forma:

$$J'_i = \sum_{k=1}^{n} L'_{ik} X'_k \qquad i = 1, 2, \ldots, n \qquad \text{(XXXVII, 4—8)}$$

unde L'_{ki} sînt noii coeficienți fenomenologici.

Relațiile (XXXVII, 1—1), (XXXVII, 4—4) și (XXXVII, 4—6) permit să se scrie:

$$L'_{im} = \sum_{j,k=1}^{n} \lambda_{ij} L_{jk} \lambda_{mk} \qquad \text{(XXXVII, 4—9)}$$

sau schimbînd indicii și utilizînd relațiile lui Onsager:

$$L'_{im} = \sum_{j,k=1}^{n} \lambda_{ij} L_{jk} \lambda_{mk} = \sum_{j,k=1}^{n} \lambda_{ik} L_{kj} \lambda_{mj} = \sum_{j,k=1}^{n} \lambda_{ik} L_{jk} \lambda_{mj} = L'_{mi}$$

(XXXVII, 4—10)

Prin urmare, se poate spune că în cazul unei transformări liniare și nesingulare a forțelor și fluxurilor termodinamice, efectuată cu păstrarea sursei de entropie invariante, relațiile lui Onsager se aplică și coeficienților fenomenologici care sînt conținuți în expresia acestor noi forțe și fluxuri.

5. DEPENDENȚA LINIARĂ ÎNTRE FLUXURI ȘI FORȚE TERMODINAMICE

În demonstrarea relațiilor lui Onsager se admite că atît fluxurile cît și forțele termodinamice sînt independente. Cu toate acestea, de cele mai multe ori este mai bine să se utilizeze forțe și fluxuri termodinamice dependente liniar.

Este evident că apare în acest caz întrebarea, dacă relațiile lui Onsager mai sînt valabile pentru aceste ecuații fenomenologice formulate prin intermediul mărimilor dependente liniar.

Cu toate că teoreme consacrate acestui caz arată că dacă există relații omogene liniare între fluxuri, pe de-o parte și între forțe pe de altă parte, nu există o definire univocă a coeficienților fenomenologici și relațiile lui Onsager nu se mai verifică, totuși este posibil, totdeauna, să se găsească un ansamblu de coeficienți fenomenologici care să satisfacă relațiile lui Onsager.

ECUAȚIILE FENOMENOLOGICE ALE REACȚIILOR CHIMICE. SISTEME CU O SINGURĂ REACȚIE CHIMICĂ

1. GENERALITĂȚI

Reacțiile chimice reprezintă, alături de procesele de relaxare, cele mai importante fenomene care pot avea loc în sisteme omogene deschise (pentru care este permis schimbul de materie cu exteriorul).

În vederea aplicării metodelor termodinamicii proceselor ireversibile sistemelor omogene deschise, se presupune că reacțiile chimice și fenomenele de relaxare se produc cu o viteză suficient de mică ca sistemul să rămînă omogen. În această situație se apreciază că în fiecare moment sistemul se găsește în echilibru mecanic și termic și are o compoziție uniformă, deși temperatura, presiunea și concentrațiile variază în timp [1-4].

Dacă într-un astfel de sistem, format din r componenți se produce o reacție de tipul:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_r A_r \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_r' A_r'$$

expresia sursei de entropie, redată prin ecuația (XXXVI, 9—20) în absența fenomenelor de relaxare, devine:

$$\sigma = \frac{vA}{T} \qquad \text{(XXXVIII, 1—1)}$$

Ceilalți termeni din expresia sursei de entropie sînt nuli în absența fenomenelor ireversibile.

Viteza de reacție, v, se definește cu ajutorul legii conservării masei exprimată în funcție de fracțiile de masă $(c_\rho)_i$ și anume:

$$\frac{\partial (c_\rho)_i}{\partial t} = \nu_i v \qquad \text{(XXXVIII, 1—2)}$$

unde ν_i sînt coeficienții stoechiometrici ai componenților din reacția considerată.

Avînd în vedere că afinitatea chimică, A, se definește în funcție de produsul dintre coeficienții stoechiometrici și potențialele chimice ale tuturor

---

[1] I. Prigogine, P. Outer, Cl. Herbo, *J. Phys. Colloid. Chem.*, **52**, 321 (1948).
[2] R. H. Allen, L. D. Yars, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5289 (1959).
[3] J. Meixner, *Ann. Phys.*, **43**, 244 (1943).
[4] W. Jost, *Z. Naturforsch.*, **2a**, 159 (1947).

componenților din sistem, reacțiile chimice ireversibile sînt descrise de ecuații fenomenologice de tipul:

$$v = L\frac{A}{T} \qquad \text{(XXXVIII, 1—3)}$$

în care L este coeficientul fenomenologic.

Această ecuație fenomenologică se aplică numai reacțiilor chimice care nu se află prea departe de echilibru.

În scopul stabilirii domeniului de aplicabilitate al ecuațiilor fenomenologice pentru reacții chimice, se studiază un sistem ideal în care are loc reacția:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \nu_r A_r \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_r' A_r'$$

caracterizată prin constanta de viteză k, în sens direct și prin constanta de viteză k', în sens invers.

Ecuația cinetică a reacției se poate scrie în forma:

$$v = k(c_\rho)_1^{\nu_1}(c_\rho)_2^{\nu_2} \ldots (c_\rho)_r^{\nu_r} - k'(c_\rho')_1^{\nu_1'}(c_\rho')_2^{\nu_2'} \ldots (c_\rho')_r^{\nu_r'} \qquad \text{(XXXVIII, 1—4)}$$

sau:

$$v = k(c_\rho)_1^{\nu_1}(c_\rho)_2^{\nu_2} \ldots (c_\rho)_r^{\nu_r}\left[1 - \frac{k'(c_\rho')_1^{\nu_1'}(c_\rho')_2^{\nu_2'} \ldots (c_\rho')_r^{\nu_r'}}{k(c_\rho)_1^{\nu_1}(c_\rho)_2^{\nu_2} \ldots (c_\rho)_r^{\nu_r}}\right] \qquad \text{(XXXVIII, 1—5)}$$

Din considerații cunoscute, raportul constantelor de viteză ale reacțiilor opuse reprezintă constanta de echilibru chimic,:

$$K_{c_\rho} = \frac{k}{k'}$$

Luînd această formulare în considerare, ecuația (XXXVIII, 1—5) devine:

$$v = k(c_\rho)_1^{\nu_1}(c_\rho)_2^{\nu_2} \ldots (c_\rho)_r^{\nu_r}\left[1 - \frac{1}{K_{c_\rho}} \frac{(c_\rho')_1^{\nu_1'}(c_\rho')_2^{\nu_2'} \ldots (c_\rho')_r^{\nu_r'}}{(c_\rho)_1^{\nu_1}(c_\rho)_2^{\nu_2} \ldots (c_\rho)_r^{\nu_r}}\right] \qquad \text{(XXXVIII, 1—6)}$$

Afinitatea chimică, corespunzătoare ecuației precedente are expresia:

$$A = -\left(\sum_{i=1}^{r} \nu_i' \mu_i' - \sum_{i=1}^{r} \nu_i \mu_i\right) = RT \ln \frac{K_{c_\rho}}{\dfrac{(c_\rho')_1^{\nu_1'}(c_\rho')_2^{\nu_2'} \ldots (c_\rho')_r^{\nu_r'}}{(c_\rho)_1^{\nu_1}(c_\rho)_2^{\nu_2} \ldots (c_\rho)_r^{\nu_r}}} \qquad \text{(XXXVIII, 1—7)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

μ_i sînt potenţialele chimice ale componenţilor din sistem. Astfel, expresia vitezei de reacţie (XXXVIII, 1—6) ia forma:

$$v = \vec{v}(1 - e^{-A/RT}) \qquad \text{(XXXVIII, 1—8)}$$

$\vec{v} = k(c_\rho)_1^{\nu_1}(c_\rho)_2^{\nu_2} \ldots (c_\rho)_r^{\nu_r}$ reprezintă viteza de reacţie în sens direct.

Expresia (XXXVIII, 1—8) arată că viteza de reacţie este o funcţie exponenţială de afinitatea chimică şi nu liniară, cum indică ecuaţia fenomenologică (XXXVIII, 1—3). Pentru a îndeplini liniaritatea dependenţei vitezei de reacţie de afinitatea chimică, se impune condiţia:

$$\left|\frac{A}{RT}\right| \leqslant 1$$

Cu alte cuvinte ecuaţiile fenomenologice se pot aplica numai reacţiilor chimice care satisfac inegalitatea

$$A \leqslant RT \qquad \text{(XXXVIII, 1—9)}$$

Dezvoltînd în serie de puteri exponenţiala din relaţia (XXXVIII, 1—8), se obţine:

$$1 - e^{-\frac{A}{RT}} = \frac{A}{RT} - \frac{1}{2!}\left(\frac{A}{RT}\right)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{A}{RT}\right)^3 + \ldots (-1)^{r+1}\frac{1}{r!}\left(\frac{A}{RT}\right)^r$$

(XXXVIII, 1—10)

Avînd în vedere că numai primul termen se referă la valorile de echilibru, expresia vitezei de reacţie ia forma:

$$v = \frac{\vec{v}_0}{R}\frac{A}{T} \qquad \text{(XXXVIII, 1—11)}$$

$\vec{v}_0$ este viteza exprimată în funcţie de concentraţiile de echilibru ale componentelor.

Comparînd relaţiile (XXXVIII, 1—11) şi (XXXVIII, 1—8), se poate vedea uşor că ecuaţia (XXXVIII, 1—11) are forma unei ecuaţii fenomenologice:

$$v = L\frac{A}{T}$$

unde $\frac{\vec{v}_0}{R} = L$ este un coeficient fenomenologic, dependent de presiune, temperatură şi concentraţiile de echilibru ale substanţelor:

$$L = \frac{\vec{v}_0}{R} > 0 \qquad \text{(XXXVIII, 1—12)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Numărul de variabile de care depinde coeficientul fenomenologic este mai mic decît numărul celor de care depinde viteza reacției chimice v, calculată în funcție de concentrațiile instantanee ale tuturor substanțelor care participă la reacția chimică.

Un exemplu simplu de aplicare a ecuațiilor fenomenologice, este reacția de formare a acidului iodhidric direct din elemente:

$$H_2 + I_2 \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} 2HI$$

Afinitatea chimică a acestei reacții este, conform relației (XXXVIII, 1—7):

$$A = RT \ln \frac{K_{c_\rho}}{(c_\rho)^2_{HI}/(c_\rho)_{H_2}(c_\rho)_{I_2}}$$

Viteza de reacție are expresia:

$$v = \vec{v}\,(1 - e^{-A/RT})$$

Chiar în cazul acesta simplu al sintezei acidului iodhidric, viteza de reacție nu este funcție liniară ci funcție exponențială de afinitatea chimică.

Rezultatele termodinamicii se acordă cu legile experimentale ale cineticii chimice în cazul în care:

$$\left|\frac{A}{RT}\right| \ll 1$$

Astfel, viteza reacției este o funcție liniară de afinitate.

$$v = \frac{\vec{v}}{R} \cdot \frac{A}{T}$$

Ecuațiile fenomenologice liniare se pot aplica astfel reacțiilor chimice numai într-un domeniu în care afinitatea chimică este foarte mică în comparație cu produsul RT. Acest domeniu se reduce practic la imediata vecinătate cu stările de echilibru.

Este important de studiat cazul extrem, opus situației anterior discutate, în care:

$$\left|\frac{A}{RT}\right| \to \infty$$

În acest caz, pentru exemplul considerat, se obține:

$$(c_\rho)_{H_2}(c_\rho)_{I_2}/(c_\rho)^2_{HI} \to \infty$$

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

adică

$$(c_\rho)_{HI} \to 0$$

și prin urmare $v = \vec{v}$.

Viteza de reacție tinde astfel către valoarea dată de produsul $k(c_\rho)_{H_2}(c_\rho)_{I_2}$, iar sursa de entropie, egală cu produsul dintre viteză și afinitate, devine funcție liniară (și nu pătratică) de afinitate.

Delimitarea aplicării ecuațiilor fenomenologice liniare la reacțiile chimice se întîlnește în cazul reacțiilor complexe: este posibil ca inegalitatea $\left|\frac{A}{RT}\right| \ll 1$, să fie satisfăcută pentru fiecare din etapele consecutive ale unei reacții, dar nu și pentru reacția în ansamblu.

Pentru exemplificare se poate considera o reacție complexă, redată global în forma:

$$M \rightleftharpoons N$$

Reacția decurge în etapele următoare:

$$M \rightleftharpoons A \quad (1)$$
$$A \rightleftharpoons B \quad (2)$$
$$B \rightleftharpoons C \quad (3)$$
$$\vdots \qquad \vdots$$
$$F \rightleftharpoons N \quad (h)$$

Sursa de entropie este dată de relația (XXXVIII, 1—1):

$$\sigma = \frac{v_1 A_1}{T} + \frac{v_2 A_2}{T} + \ldots \frac{v_r A_r}{T}$$

În starea staționară a acestei reacții consecutive, cînd concentrațiile substanțelor intermediare au atins o valoare constantă, adică:

$$v_1 = v_2 = \ldots v_r = v$$

sursa de entropie ia forma:

$$\sigma = \frac{A_1 + A_2 + A_3 + \ldots + A_r}{T} v$$

sau altfel scris $\sigma = \frac{A}{T} v$, unde $A = A_1 + A_2 + \ldots + A_r$

Este posibil ca afinitățile proceselor consecutive să satisfacă inegalitatea:

$$\left|\frac{A_\rho}{RT}\right| \ll 1,$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în timp ce afinitatea globală să satisfacă relația :

$$\left|\frac{A}{RT}\right| \geqslant 1$$

Se menționează că sursa totală de entropie se compune din termenii corespunzători fluxului de energie, ai fluxurilor de substanță și reacției chimice. Sursele corespunzătoare fiecăruia din aceste fluxuri sînt exprimate prin produse de fluxuri și forțe, deși caracterul tensorial al acestor fluxuri și forțe nu este același. Forțele legate de fluxul de energie și de componenți sînt : mărimi vectoriale (aceste fluxuri sînt chiar ele vectori), iar afinitatea chimică și viteza de reacție sînt mărimi scalare.

În virtutea principiului Curie, ecuațiile fenomenologice corespunzătoare fluxurilor de energie sau de substanță, nu conțin afinitate chimică. În felul acesta, ecuațiile fenomenologice ale vitezei de reacție nu conțin forțe termice sau de concentrație.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXXIX

ECUAȚIILE FENOMENOLOGICE ALE REACȚIILOR LINIAR INDEPENDENTE ȘI ALE REACȚIILOR CUPLATE

Considerațiile din capitolul precedent au fost limitate la studiul unei singure reacții chimice între r componenți; pentru mai multe reacții chimice, în același sistem, se disting situațiile următoare:

a) numărul reacțiilor elementare este egal cu numărul reacțiilor liniare independente;

b) numărul reacțiilor elementare este mai mare decît numărul reacțiilor liniare independente. Este vorba de reacții cuplate.

1. REACȚII INDEPENDENTE

Se presupune că în sistem au loc două reacții liniare independente, adică:

$$A \rightleftharpoons B \quad (1)$$

$$B \rightleftharpoons C \quad (2)$$

și că reacția $A \rightleftharpoons C$ nu este posibilă.

Presupunînd că relația (XXXVIII, 1—9) este îndeplinită, adică:

$$\frac{A_1}{RT} \ll 1 \quad \text{și} \quad \frac{A_2}{RT} \ll 1,$$

se pot scrie ecuațiile fenomenologice corespunzătoare:

$$v_1 = L_{11}A_1 + L_{12}A_2$$

$$v_2 = L_{21}A_1 + L_{22}A_2$$

Cum reacțiile sînt independente una față de alta, coeficienții L_{12} și L_{21} sînt nuli, astfel încît vitezele de reacție iau forma:

$$v_1 = L_{11}A_1$$

$$v_2 = L_{22}A_2$$

Coeficienții fenomenologici L_{11} și L_{22} au expresiile:

$$L_{11} = \frac{(\vec{v}_1)_0}{R} \quad \text{și} \quad L_{22} = \frac{(\vec{v}_2)_0}{R}$$

$(\vec{v}_1)_0$ și $(\vec{v}_2)_0$ reprezintă vitezele de reacție directe, pentru reacția (1) și respectiv (2).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru exemplificare se poate lua reacția de izomerizare a *orto*-xilenului, adică:

$$o\text{-xilen} \rightleftharpoons m\text{-xilen}$$
$$m\text{-xilen} \rightleftharpoons p\text{-xilen}$$

Reacția face parte din grupul de reacții consecutive, considerate mai sus, deoarece nu are loc conversia directă o-xilen $\rightleftharpoons$ p-xilen. Reacția are loc la 50°C și este catalizată de $AlCl_3$ în prezența acidului clorhidric.

Generalizînd pentru cazul a l reacții independente,

$$\begin{aligned} &A \rightleftharpoons B && (1)\\ &B \rightleftharpoons C && (2)\\ &\vdots\\ &M \rightleftharpoons N && (l) \end{aligned}$$

se admite că afinitățile $A_1, A_2, \ldots, A_l$, respectă inegalitățile:

$$\frac{A_1}{RT} \ll 1; \frac{A_2}{RT} \ll 1 \ldots \quad \frac{A_l}{RT} \ll 1$$

Vitezele de reacție sînt egale (v. paragraful XXXVIII, 1).

$$v_1 = v_2 = \ldots = v_r = v,$$

iar afinitatea celor l reacții este:

$$A = A_1 + A_2 + \ldots A_l$$

În aceste condiții ecuațiile fenomenologice sînt:

$$v = L_{11}A_1 = L_{22}A_2 = \ldots = L_{ll}A_l$$

sau

$$v = LA$$

L este coeficientul fenomenologic al sistemului, iar reciproca sa este definită prin relația:

$$\frac{1}{L} = \sum_{i=1}^{l} \frac{1}{L_{ii}}$$

În continuarea exemplificărilor se mai consideră cazul a trei reacții monomoleculare:

$$\begin{aligned} &A \rightleftharpoons B\\ &B \rightleftharpoons C && (1)\\ &C \rightleftharpoons A \end{aligned}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acest caz, ținînd seama de expresia afinității chimice,

$$A = -\left(\sum_{i=1}^{3} \nu'_i \mu'_i - \sum_{i=1}^{3} \nu_i \mu_i \right),$$

se pot scrie expresiile celor trei afinități proprii celor trei reacții considerate, adică :

$$A_1 = \mu_A - \mu_B$$

$$A_2 = \mu_B - \mu_C$$

$$A_3 = \mu_C - \mu_A$$

Se vede că între aceste afinități există relația :

$$A_3 = -A_1 - A_2 \qquad \text{(XXXIX, 1—1)}$$

ceea ce atestă că reacțiile nu sînt independente unele față de altele.

Sursa de entropie are, în acest caz, expresia :

$$\sigma = \frac{A_1}{T} v_1 + \frac{A_2}{T} v_2 + \frac{A_3}{T} v_3$$

Ca urmare a interdependenței (XXXIX, 1—1) se mai poate scrie :

$$\sigma = (v_1 - v_3)\frac{A_1}{T} + (v_2 - v_3)\frac{A_2}{T}$$

Potrivit formalismului termodinamicii proceselor ireversibile, se pot stabili următoarele ecuații fenomenologice :

$$v_1 - v_3 = L_{11} \frac{A_1}{T} + L_{12} \frac{A_2}{T} \qquad \text{(XXXIX, 1—2)}$$

și

$$v_2 - v_3 = L_{21} \frac{A_1}{T} + L_{22} \frac{A_2}{T} \qquad \text{(XXXIX, 1—3)}$$

Fluxurile $(v_1 - v_3)$ și $(v_2 - v_3)$ sînt independente unul de celălalt. Avînd în vedere că în conformitate cu relațiile lui Onsager

$$L_{12} = L_{21}$$

și că în starea de echilibru chimic forțele A_1 și A_2 (și deci și A_3) sînt egale cu zero, urmează că și fluxurile $(v_1 - v_3)$ și $(v_2 - v_3)$ vor fi nule :

$$v_1 - v_3 = 0$$

$$v_2 - v_3 = 0$$

$$v_1 = v_2 = v_3$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultă că formalismul termodinamic nu duce la anularea vitezelor de reacție ci numai la egalarea lor. Acest formalism permite ca la echilibru, cînd $\sigma = 0$ și cînd forțele sînt de asemenea zero, să aibă loc reacția circulară $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$.

Cele trei reacții, luate în studiu, s-ar putea trata formal într-un mod oarecum diferit, fără să se țină seama explicit de dependența reciprocă a reacțiilor, adică s-ar putea scrie:

$$v_1 = L'_{11}\frac{A_1}{T} + L'_{12}\frac{A_2}{T} + L'_{13}\frac{A_3}{T}$$

$$v_2 = L'_{21}\frac{A_1}{T} + L'_{22}\frac{A_2}{T} + L'_{23}\frac{A_3}{T}$$

$$v_3 = L'_{31}\frac{A_1}{T} + L'_{32}\frac{A_2}{T} + L'_{33}\frac{A_3}{T}$$

unde L'_{ik} sînt noii coeficienți fenomenologici.

Ținînd seama de relația (XXXIX, 1—1), se mai poate scrie:

$$v_1 - v_3 = (L'_{11} - L'_{13} - L'_{31} + L'_{33})\frac{A_1}{T} + (L'_{12} - L'_{13} - L'_{32} + L'_{33})\frac{A_2}{T}$$

$$v_2 - v_3 = (L'_{21} - L'_{31} - L'_{23} + L'_{33})\frac{A_1}{T} + (L'_{22} - L'_{32} - L'_{23} + L'_{33})\frac{A_2}{T}$$

Comparînd ultimele două ecuații cu ecuațiile (XXXIX, 1—2) și (XXXIX, 1—3), se obține:

$$L_{12} = L'_{12} - L'_{13} - L'_{32} + L'_{33}$$

$$L_{21} = L'_{21} - L'_{31} - L'_{23} + L'_{33}$$

2. REACȚII CUPLATE

În general, o reacție chimică în evoluție se caracterizează fie în raport cu variația numărului total de moli al componenților dintr-un amestec de reacție, fie, dacă reacția decurge la volum constant, în funcție de concentrația volumetrică molară a componentului i, $(n_\rho)_i$, definită prin ecuația:

$$(n_\rho)_i = \frac{\rho_i}{M_i} = \frac{\rho(c_\rho)_i}{M_i} = \frac{n_i}{V} \qquad \text{(XXXIX, 2—1)}$$

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În felul acesta, legea conservării masei (XXXVIII, 1—2) ia forma

$$\frac{\partial(n_\varrho)_i}{\partial t} = \overline{\nu}_i \overline{v} \qquad \text{(XXXIX, 2—2)}$$

deoarece ϱ nu mai depinde de timp. Coeficientul stoechiometric real este:

$$\overline{\nu}_i = \frac{a\nu_i}{M_i} \qquad \text{(XXXIX, 2—3)}$$

iar viteza reacției este:

$$\overline{v} = \frac{v}{a} \qquad \text{(XXXIX, 2—4)}$$

Noul coeficient fenomenologic, a, poate fi determinat din relația (XXXIX, 2—3) și din condițiile de normalizare, obținîndu-se:

$$a = -\sum_{i=1}^{r} \overline{\nu}_i M_i = \sum \overline{\nu}'_i M'_i \qquad \text{(XXXIX, 2—5)}$$

Luînd în considerare aceste ultime relații, ecuația fenomenologică (XXXVIII, 1—3) devine:

$$v = \overline{L}\frac{A}{T} \qquad \text{(XXXIX, 2—6)}$$

Afinitatea chimică $\tilde{A}$, în scriere convențională are expresia:

$$\tilde{A} = aA = -a\sum_{i=1}^{r} \nu_i(\mu_{sp})_i = -\sum_{i=1}^{r} \overline{\nu}_i \mu_i \qquad \text{(XXXIX, 2—7)}$$

Pentru coeficientul fenomenologic transformat, $\overline{L}$, se poate scrie expresia:

$$\overline{L} = \frac{L}{a^2} \qquad \text{(XXXIX, 2—8)}$$

iar

$$\mu_i = M_i(\mu_{sp})_i \qquad \text{(XXXIX, 2—9)}$$

$(\mu_{sp})_i$ este potențialul chimic per mol al speciei i.

În acord cu noile considerații, expresia sursei de entropie (XXXVIII, 1—1) devine:

$$\sigma = v\frac{\tilde{A}}{T} \qquad \text{(XXXIX, 2—10)}$$

BCU "SI" / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Folosind variația în timp a concentrației, exprimată prin intermediul legii acțiunii maselor aplicată unui sistem ideal:

$$\frac{\partial(n_\rho)_i}{\partial t} = \bar{\nu}_i [k \prod_i (n_\rho)_i^{\bar{\nu}_i} - k' \prod_i (n'_\rho)_i^{\bar{\nu}'_i}],$$

ecuația (XXXIX, 2—2) devine:

$$\bar{v} = k \prod_i (n_\rho)_i^{\bar{\nu}_i} - k' \prod_i (n'_\rho)_i^{\bar{\nu}'_i} \qquad \text{(XXXIX, 2—11)}$$

k și k' reprezintă constantele de viteză pentru reacția directă și pentru reacția inversă.

La echilibrul chimic viteza de reacție se anulează, iar relația (XXXIX, 2—11) devine:

$$k \prod_i (n_\rho)_i^{\bar{\nu}_i} = k' \prod_i (n'_\rho)_i^{\bar{\nu}'_i} \qquad \text{(XXXIX, 2—12)}$$

Se relevă astfel că viteza reacțiilor directe este egală cu viteza reacțiilor inverse. Ecuația (XXXIX, 2—12) este cunoscută sub numele de principiul echilibrului microscopic pentru reacții chimice și constituie un caz particular al principiului reversibilității microscopice.

Folosind relațiile (XXXVIII, 1—3) — (XXXVIII, 1—8) și comparîndu-le cu ecuațiile fenomenologice (XXXIX, 2—6) și (XXXIX, 2—11), se poate obține legătura dintre coeficientul fenomenologic L și concentrațiile $(n_\rho)_i$, adică:

$$\bar{L} = \frac{k}{R} \prod_i (n_\rho)_i^{\bar{\nu}_i} = \frac{k'}{R} \prod_i (n'_\rho)_i^{\bar{\nu}'_i} \qquad \text{(XXXIX, 2—13)}$$

Trecînd de la cazul unei singure reacții chimice, la cazul a l reacții chimice independente, relațiile (XXXIX, 2—6) — (XXXIX, 2—7) se generalizează și se obțin următoarele ecuații fenomenologice:

$$\bar{v}_i = \sum_{r=1}^{l} \bar{L}_{ir} \frac{\tilde{A}_r}{T},$$

cu coeficienții fenomenologici și afinitățile chimice corespunzătoare:

$$\bar{L}_{ir} = \frac{L_{ir}}{a_i a_r} \qquad \text{(XXXIX, 2—14)}$$

respectiv,

$$\tilde{A}_r = a_r A_r = -a_r \sum_{j=1}^{r} \nu_{jr} (\mu_{sp})_j = -\sum_{j=1}^{r} \bar{\nu}_{jr} \mu_j \qquad \text{(XXXIX, 2—15)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Între coeficienții fenomenologici se mențin relațiile de reciprocitate ale lui Onsager, adică :

$$\bar{L}_{ir} = \bar{L}_{ri}$$

Se poate lua în studiu acum, cazul în care între r componenți ai sistemului se produc l reacții chimice, dintre care numai $(l-1)$ sînt independente. Atît coeficienții stoechiometrici reali cît și afinitățile reacției chimice de ordinul 1, se pot deduce din coeficienții stoechiometrici reali și respectiv din afinitățile chimice ale celor $(l-1)$ reacții independente, conform relațiilor :

$$\bar{\nu}_{il} = \sum_{j=1}^{l-1} \bar{\nu}_{ij} b_{jl} \qquad \text{(XXXIX, 2—16)}$$

și respectiv :

$$\tilde{A}_l = -\sum_{i=1}^{r} \mu_i \bar{\nu}_{il} = -\sum_{j=1}^{l-1} \sum_{i=1}^{r} \mu_i \bar{\nu}_{ij} b_{jl} = \sum_{j=1}^{l-1} \tilde{A}_j b_{jl} \qquad \text{(XXXIX, 2—17)}$$

Coeficienții b_{jl} sînt numere întregi.

Ultima relație implică faptul că $\tilde{A}_l$ este funcție de toate afinitățile celorlalte $(l-1)$ reacții, ceea ce atrage după sine introducerea unei noi viteze de reacție $\bar{v}'_l$, definită astfel :

$$\bar{v}'_l = \bar{v}_j + b_{jl} v_l \qquad j = 1,2, \ldots, l-1 \qquad \text{(XXXIX, 2—18)}$$

Expresia sursei de entropie devine :

$$\sigma = \sum_{j=1}^{l-1} (\bar{v}_j + b_{jl} \bar{v}_l) \frac{\tilde{A}_j}{T} = \sum_{j=1}^{l-1} \bar{v}'_l \frac{\tilde{A}_l}{T} \qquad \text{(XXXIX, 2—19)}$$

iar relația (XXXIX, 2—1), care exprimă legea conservării masei, ia forma :

$$\frac{\partial (n_\varrho)_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{l-1} \bar{\nu}_{ij} (\bar{v}_j + b_{jl} \bar{v}_l) = \sum_{j=1}^{l-1} \bar{\nu}_{ij} \bar{v}'_j \qquad \text{(XXXIX, 2—20)}$$

Un alt caz în studiul reacțiilor chimice îl pot constitui reacțiile care au loc între r componenți ai unui sistem, toți avînd mase moleculare egale, astfel că dintre toate cele $\frac{1}{2} r(r-1)$ reacții posibile de tipul

$$B_i \rightleftharpoons B_k, \qquad \text{(XXXIX, 2—21)}$$

numai $(r-1)$ sînt independente.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă reacțiile se petrec la volum constant, ecuația (XXXIX, 2—2) poate fi înlocuită cu :

$$\frac{\partial(n_e)_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{\frac{1}{2}r(r-1)} \bar{\nu}_{ij}\bar{v}_j \qquad \text{(XXXIX, 2—22)}$$

Deoarece fiecare component participă numai la $(r-1)$ reacții, se poate scrie :

$$\frac{\partial(n_e)_i}{\partial t} = \sum_{\substack{k=1 \\ k\neq l}}^{r} \bar{\nu}_{ik}\bar{v}_{ik} \qquad \text{(XXXIX, 2—23)}$$

unde $\bar{\nu}_{ik} = -\bar{\nu}_{ki}$ reprezintă coeficientul stoechiometric al speciei i, în transformarea în specia k, iar $\bar{v}_{ik} = \bar{v}_{kl}$ este viteza acestei reacții. În felul acesta expresia sursei de entropie (XXXVIII, 1+1) devine :

$$\sigma = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,k=1 \\ i\neq k}}^{r} \bar{v}_{ik}\frac{\bar{A}_{ik}}{T} \qquad \text{(XXXIX, 2—24)}$$

cu afinitățile corespunzătoare :

$$A_{ik} = \bar{\nu}_{ik}\mu_i + \bar{\nu}_{ki}\mu_k = \bar{\nu}_{ik}(\mu_i - \mu_k) = \bar{A}_{ki} \qquad \text{(XXXIX, 2—25)}$$

Afinitățile respectă proprietatea :

$$\bar{\nu}_{ji}\bar{\nu}_{ik}\bar{A}_{jk} = \bar{\nu}_{jk}\bar{\nu}_{ik}\bar{A}_{ji} + \bar{\nu}_{jk}\bar{\nu}_{ji}\bar{A}_{ik} \qquad \text{(XXXIX, 2—26)}$$

Prigogine alege ca variabile independente, afinitățile celor $(r-1)$ reacții care au loc între componentul 1 și toți ceilalți componenți.

Afinitățile tuturor celorlalte reacții sînt legate de acest grup de reacții independente prin proprietatea (XXXIX, 2—26). Prin eliminarea grupului de ecuații dependente din relația (XXXIX, 2—25) se obține :

$$\sigma = \sum_{k=2}^{r}\left(\bar{v}_{1k} + \sum_{i=2}^{r}\frac{\bar{\nu}_{ik}}{\bar{\nu}_{1k}}\bar{v}_{ik}\right)\frac{\bar{A}_{1k}}{T} \qquad \text{(XXXIX, 2—27)}$$

sau mai simplu :

$$\sigma = \sum_{k=2}^{r}\frac{\bar{v}'_{1k}\bar{A}_{1k}}{T} \qquad \text{(XXXIX, 2—28)}$$

Această relație a rezultat din folosirea unor noi viteze de reacții, pentru $(r-1)$ reacții independente :

$$\bar{v}'_{1k} = \bar{v}_{1k} + \sum_{i=2}^{r}\frac{\bar{\nu}_{ik}}{\bar{\nu}_{1k}}\bar{v}_{ik} = \sum_{i=1}^{r}\frac{\bar{\nu}_{ik}}{\bar{\nu}_{1k}}\bar{v}_{ik} \qquad \text{(XXXIX, 2—29)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În funcție de aceste viteze, variația în timp a concentrației volumetrice molare a componentului 1, este:

$$\frac{\partial(n_\rho)_1}{\partial t} = \sum_{k=2}^{r} \bar{\nu}_{1k}\bar{v}'_{1k} \qquad \text{(XXXIX, 2—30)}$$

în timp ce pentru ceilalți componenți:

$$\frac{\partial(n_\rho)_i}{\partial t} = \bar{\nu}_{i1}\bar{v}'_{1i} \quad i = 1,2, \ldots, r \qquad \text{(XXXIX, 2—31)}$$

Între afinitățile și vitezele independente există relații liniare de tipul:

$$\bar{v}'_{1k} = \sum_{j=2}^{r} \bar{L}_{kj}\frac{\bar{A}_{1j}}{T} \quad k = 2,3, \ldots,r \qquad \text{(XXXIX, 2—32)}$$

În această situație se aplică relațiile lui Onsager corespunzătoare:

$$\bar{L}_{kj} = \bar{L}_{jk} \quad k = 2,3, \ldots, r \qquad \text{(XXXIX, 2—33)}$$

Scriind relația (XXXIX, 2—32) sub o altă formă:

$$\bar{v}'_{1k} = \bar{L}_{kk}\frac{\bar{A}_{1k}}{T} \sum_{\substack{j=2 \\ j\neq k}}^{r} \bar{L}_{kj}\frac{\bar{A}_{1j}}{T} \qquad \text{(XXXIX, 2—34)}$$

și utilizînd ecuația (XXXIX, 2—29), se obține:

$$v'_{1k} = \left(\bar{L}_{kk} + \sum_{\substack{j=2 \\ j\neq k}}^{r} \frac{\bar{\nu}_{1j}}{\bar{\nu}_{1k}}\bar{L}_{kj}\right)\frac{\bar{A}_{1k}}{T} + \sum_{\substack{j=2 \\ j\neq k}}^{r} \frac{\bar{\nu}_{1j}}{\bar{\nu}_{kj}}\bar{L}_{kj}\frac{\bar{A}_{kj}}{T} = \bar{L}_{1k}\frac{\bar{A}_{1k}}{T} + \sum_{\substack{j=2 \\ j\neq k}}^{r} \frac{\bar{\nu}_{1j}}{\bar{\nu}_{kj}}\bar{L}_{kj}\frac{\bar{A}_{kj}}{T}$$

Coeficientul fenomenologic L_{1k} este dat de relația:

$$\bar{L}_{1k} = \bar{L}_{kk} + \sum_{\substack{j=2 \\ j\neq k}}^{r} \frac{\bar{\nu}_{1j}}{\bar{\nu}_{1k}}\bar{L}_{kj} = \sum_{j=2}^{r} \frac{\bar{\nu}_{1j}}{\bar{\nu}_{1k}}\bar{L}_{kj} \qquad \text{(XXXIX, 2—35)}$$

Cu ajutorul ecuației (XXXIX, 2—29) se obține:

$$\bar{\nu}_{1k} + \sum_{i=2}^{r} \frac{\bar{\nu}_{1k}}{\nu_{1k}}\bar{v}_{ik} = \bar{L}_{1k}\frac{\bar{A}_{1k}}{T} + \sum_{i=1}^{r} \frac{\bar{\nu}_{1i}}{\nu_{ki}}\bar{L}_{ki}\frac{\bar{A}_{ki}}{T}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă se egalează cu zero constantele arbitrare care apar în expresia lui v_{ik} se obține în final:

$$\bar{v}_{1k} + \sum_{j=2}^{r} \frac{\bar{\nu}_{ik}}{\bar{\nu}_{1k}} \bar{v}_{ik} = \bar{L}_{1k} \frac{\bar{A}_{1k}}{T} + \sum \frac{\bar{\nu}_{1i}}{\bar{\nu}_{ki}} \bar{L}_{ki} \frac{\bar{A}_{ki}}{T} \quad \text{(XXXIX, 2—36)}$$

și

$$\bar{v}_{ik} - \bar{v}_{ki} = \frac{\bar{\nu}_{1i}\bar{\nu}_{1k}}{\bar{\nu}_{ik}\bar{\nu}_{ki}} \bar{L}_{ki} \frac{\bar{A}_{ki}}{T} \quad (i = 2,3, \ldots, r) \quad i \neq k \quad \text{(XXXIX, 2—37)}$$

Relațiile prezentate în acest paragraf, pot fi particularizate cel mai ușor pentru un sistem în care $r = 3$, adică în cazul în care sînt posibile trei reacții, dintre care două sînt independente. Cu ajutorul ecuației (XXXIX, 2—20) vitezele celor două reacții independente pot fi scrise sub forma:

$$v'_{12} = \bar{L}_{22} \frac{\bar{A}_{12}}{T} + \bar{L}_{23} \frac{\bar{A}_{13}}{T}$$

$$v'_{13} = \bar{L}_{32} \frac{\bar{A}_{12}}{T} + \bar{L}_{33} \frac{\bar{A}_{13}}{T}$$

unde $L_{23} = L_{32}$.

Pentru grupul celor trei reacții necuplate, se pot formula în virtutea relațiilor (XXXIX, 2—35) — (XXXIX, 2—37), expresiile:

$$\bar{v}_{12} = \left(\bar{L}_{22} + \frac{\bar{\nu}_{13}}{\bar{\nu}_{12}} \bar{L}_{23} \right) \frac{\bar{A}_{12}}{T}$$

$$\bar{v}_{13} = \left(\bar{L}_{33} + \frac{\bar{\nu}_{12}}{\bar{\nu}_{13}} \bar{L}_{32} \right) \frac{\bar{A}_{13}}{T}.$$

$$\bar{v}_{23} = \left(\frac{\bar{\nu}_{12}}{\bar{\nu}_{23}} \cdot \frac{\bar{\nu}_{13}}{\bar{\nu}_{32}} \bar{L}_{23} \right) \frac{\bar{A}_{23}}{T}.$$

Dacă se presupune că pentru toate valorile densității sau temperaturii se respectă una din relațiile:

$$\bar{\nu}_{12}\bar{L}_{22} + \bar{\nu}_{13}\bar{L}_{23} = 0 \quad \text{(XXXIX, 2—38)}$$

sau

$$\bar{\nu}_{13}\bar{L}_{33} + \bar{\nu}_{12}\bar{L}_{32} = 0 \quad \text{(XXXIX, 2—39)}$$

grupul de două reacții independente cuplate, $1 \rightleftharpoons 2$ și $1 \rightleftharpoons 3$, este echivalent cu două dintre reacțiile necuplate, $1 \rightleftharpoons 2$ și $2 \rightleftharpoons 3$, sau $1 \rightleftharpoons 3$ și $2 \rightleftharpoons 3$. Se poate astfel afirma că dacă sînt îndeplinite condițiile de tipul (XXXIX, 2—38) sau (XXXIX, 2—39), este posibil să se transforme un grup de l reacții chimice cuplate, independente, într-un grup de l reacții necuplate, printr-o transformare liniară a vitezelor și a afinităților chimice.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XL

FENOMENE DE TRANSPORT

Fenomenele de transport caracterizate printr-un transport ordonat de masă, energie sau impuls, sînt efectul unor diferenţe locale în proprietăţi ale sistemelor, ca : gradienţi de concentraţie, de temperatură sau de viteză. Întreţinerea acestor gradienţi, prin intervenţii externe, imprimă fenomenelor de transport un caracter staţionar şi implicit persistenţa lor în timp, deşi ele se disting net de fenomenele de echilibru. Dacă gradienţii proprietăţilor menţionate nu sînt întreţinuţi în timp, sistemul tinde spre o stare de echilibru prin descreşterea neuniformităţilor create şi anihilarea lor treptată.

Fenomenele de transport au fost fundamentate riguros din punct de vedere cinetico-molecular [1]. În tratarea lor termodinamică se suplimentează informaţiile cu particularităţi ale entropiei generate în cursul acestor fenomene. Sursa de entropie asociată fenomenelor de transport se explicitează astfel în raport cu forţele termodinamice (gradienţii unor mărimi intensive) şi cu fluxurile termodinamice (accepţiunea termodinamică a fenomenelor de transport). Fenomenele din această categorie, caracterizate printr-o relaţie directă între forţe şi fluxuri, se cunosc sub denumirea de fenomene de transport directe (de exemplu, viscozitatea, conductivitatea termică, difuziunea).

S-a constatat că toate fluxurile termodinamice conjugate cu forţele, variază în sensul micşorării forţelor pînă la anularea lor şi, implicit, pînă la anihilarea sursei de entropie, atingîndu-se echilibrul sistemului. Forţele termodinamice nu produc însă numai fluxuri conjugate. Ele pot determina şi apariţia fluxurilor secundare [2–5]. De exemplu, gradientul de temperatură produce un flux de energie, cunoscut sub denumirea de termodifuziune ; gradientul de concentraţie produce un flux de materie numit difuziune sau poate produce un flux de energie cunoscut sub numele de efect Dufour etc. Aceste cuplări pot fi studiate printr-o analiză strict formală a fenomenelor ireversibile. Astfel, o forţă primară, X_1, poate produce un flux conjugat J_1 care are tendinţa să o anihileze încît se creează un flux J_2, cuplat cu J_1, care tinde să îndepărteze sistemul de la starea de echilibru generînd forţa X_2. La rîndul ei forţa X_2 generează fluxul conjugat J_2' care are tendinţa să o anuleze. De asemenea, fluxul J_2' micşorează fluxul J_2, sensurile lor fiind opuse. Tot prin cuplare, fluxul J_2' creează un alt flux J_1', opus fluxului J_1, care depărtează sistemul de la echilibru, generînd forţe

---

[1] Vol. II, 2.

[2] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, P. B. Bird, „Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley, N. Y., 1967.

[3] A. Münster, op. cit.

[4] R. Haase, op. cit.

[5] De Groot, Mazur, op. cit.

conjugate X_1' care frînează dispariţia forţei primare. Din acest exemplu rezultă că datorită proceselor concurente, conjugate şi cuplate, orice proces ireversibil tinde spre starea de echilibru; el este frînat de cuplarea reciprocă a fluxurilor, încît fără alte intervenţii în timp, sistemul atinge starea de echilibru. Fluxul real, observat în cursul unui proces ireversibil, nu este altceva decît un fenomen unic, indivizibil. Succesiunea proceselor enumerate este redată schematic în figura XL—1.

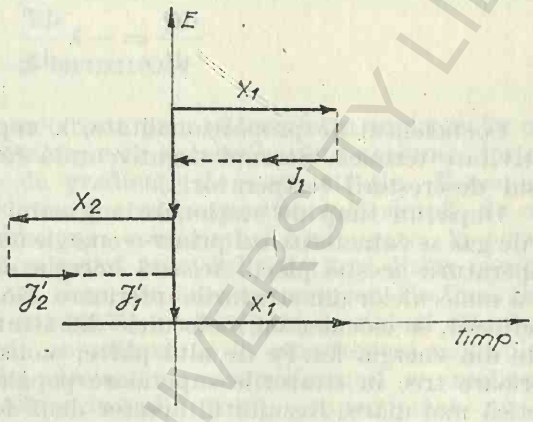


Fig. XL—1. — Schema aplicativă a succesiunii fluxurilor şi forţelor termodinamice în cursul unor procese ireversibile.

1. CONDUCTIVITATEA TERMICĂ

Transportul căldurii prin intermediul substanţei se realizează prin convecţie şi conductivitate termică. Convecţia termică este determinată de diferenţa dintre densitatea fluidului în straturile calde şi cele reci. Transferul de căldură prin conductivitate termică, se poate pune în evi-

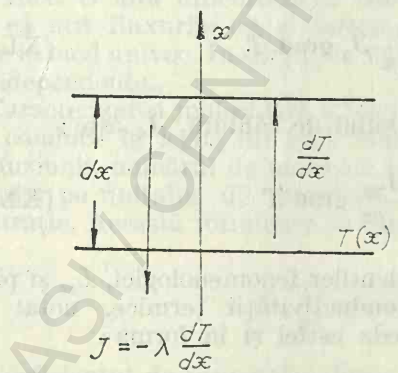


Fig. XL—2. — Flux termic între plăci conductoare la temperaturi diferite.

denţă, considerînd un caz de transport simplu, unidimensional, de-a lungul axei *Ox*. Pentru izolarea fenomenului de conductivitate termică şi evitarea convecţiei, se presupune că gazul se găseşte între două plăci orizontale, paralele (fig. XL—2) foarte apropiate între ele, cu temperaturi diferite

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(se presupune că placa superioară are temperatura mai mare). Dacă se menține diferența de temperatură dintre plăci constantă, se realizează un gradient staționar de temperatură dT/dx, de-a lungul axei Ox. Acest gradient de temperatură generează un flux termic, definit prin cantitatea de căldură transportată în unitatea de timp, perpendicular pe unitatea de suprafață, de la peretele cald la cel rece. Se constată că fluxul termic, dQ/dt, este proporțional cu gradientul de temperatură, dT/dx.

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \frac{dT}{dx} \qquad \text{(XL, 1—1)}$$

Coeficientul de proporționalitate, λ, reprezintă coeficientul de conductivitate termică. Semnul negativ arată că transferul termic are loc în sensul descreșterii temperaturii.

După un timp de staționare a gazului pe placa superioară, moleculele de gaz se caracterizează printr-o energie cinetică medie corespunzătoare temperaturii acestei plăci. Această energie este superioară energiei cinetice a moleculelor din straturile inferioare. Moleculele desorbite de pe placa superioară, se ciocnesc cu moleculele din straturile inferioare, cedîndu-le o parte din energia lor. Pe de altă parte, moleculele mai reci din straturile inferioare trec în straturile superioare populate cu molecule cu o energie cinetică mai mare. Rezultatul acestor două fenomene antagoniste este un transfer de energie cinetică de la straturile mai calde la cele mai reci.

Conductivitatea termică este reprezentată de fluxul de căldură, $\boldsymbol{J}_q$ (vezi cap. II):

$$\rho \frac{dq}{dt} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_q$$

Sursa de entropie din sistem se exprimă prin ecuația:

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \boldsymbol{J}_q \operatorname{grad} T \qquad \text{(XL, 1—2)}$$

Expresia fenomenologică a fluxului de căldură, $\boldsymbol{J}_q$ este:

$$\boldsymbol{J}_q = -\frac{L_{qq}}{T^2} \operatorname{grad} T \qquad \text{(XL, 1—3)}$$

Raportul dintre tensorul coeficienților fenomenologici, L_{qq} și pătratul temperaturii reprezintă tensorul conductivității termice, notat cu λ. Ecuația (XL, 1—3) se mai poate reda astfel și în forma:

$$\boldsymbol{J}_q = -\lambda \cdot \operatorname{grad} T \qquad \text{(XL, 1—4)}$$

Această ecuație reprezintă legea lui Fourier: fluxul de căldură este o funcție liniară de gradientul de temperatură. Formularea acestei legi se simplifică în cazul unui sistem izotrop sau al unui cristal unic cu sime-

trie sferică. Într-un astfel de caz tensorul, λ, se reduce la un scalar înmulțit cu tensorul unitate.

Coeficientul de conductivitate termică, λ, pentru sisteme izotrope, se exprimă în mod uzual în unitățile kcal/m. h. grd, sau cal/cm. s.grd, iar în sistemul SI, unitatea de măsură este J/m.s.grd sau W/m.grd.

La temperaturi obișnuite, ordinul de mărime pentru λ este cuprins între 10^{-1} și 1 pentru metale; 10^{-3} și 10^{-2} pentru solidele nemetalice și pentru lichide, iar pentru gaze este de ordinul de mărime 10^{-4} (în cal/cm. s. grd).

2. DIFUZIUNEA

Fluxul de difuziune, caracterizat prin pătrunderea moleculelor unei substanțe în masa altei substanțe, este determinat de acțiunea forțelor termodinamice, reprezentate de gradienți de concentrație. Fenomenul se poate pune în evidență printr-o metodă experimentală simplă. Se consideră un recipient compartimentat, conținînd diferite gaze, la aceeași temperatură și presiune. Dacă se ridică pereții despărțitori dintre compartimente, se constituie, după un timp, un amestec omogen. Pe lîngă fenomenul de difuziune reciprocă (mutuală) a unor gaze de naturi diferite, se mai întîlnește și fenomenul de autodifuziune la amestecarea moleculelor aceluiași gaz, separate inițial. Detectarea autodifuziunii se realizează prin marcarea moleculelor, aflate inițial într-un compartiment, cu un izotop radioactiv.

Sensul în care are loc difuziunea este îndreptat evident, de la amestecul de concentrație superioară spre cel cu concentrație inferioară, iar mărimea moleculară transportată este masa moleculelor.

Difuziunea face parte, la fel cu conductivitatea termică, din grupul fenomenelor descrise prin mărimi vectoriale, dar tratarea sa este mai complexă. Pentru un sistem cu r componenți apar implicit r fluxuri de difuziune, pe cînd conductivitatea termică, în același sistem, este caracterizată de un singur flux. O altă dificultate în tratarea difuziunii este determinată de faptul că atît fluxurile cît și forțele (gradienții concentrațiilor) nu sînt definite în mod univoc. În sfîrșit, în cazul difuziunii, forțele și fluxurile nu sînt independente.

Caracterizarea moleculară a fenomenelor de autodifuziune și de difuziune, conduce la legile lui Fick stabilite pe cale cinetică. În condițiile autodifuziunii, numărul de molecule transportat în unitatea de timp, perpendicular pe unitatea de suprafață, este proporțional cu gradientul de concentrație. Această formulare se concretizează în prima lege a lui Fick:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = - D \frac{\partial n_i}{\partial x} \qquad \text{(XL, 2—1)}$$

Coeficientul de proporționalitate, D, reprezintă coeficientul de autodifuziune.

Fenomenul are loc în sensul descreșterii concentrației moleculelor marcate, efect relevat de semnul negativ atribuit expresiei din membrul doi al ecuației.

A doua lege a lui Fick se referă la variația concentrației exprimată prin numărul moleculelor din unitatea de volum — pe direcția difuziunii :

$$\frac{\partial n_i}{\partial x} = D \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} \qquad \text{(XL, 2—2)}$$

Legile lui Fick își menținu valabilitatea și pentru fenomenul de difuziune reciprocă între gaze diferite, de ex. de tip i și k și au forma :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = - D_{ik} \frac{\partial n_i}{\partial x} \qquad \text{(XL, 2—3)}$$

respectiv

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = - D_{ki} \frac{\partial n_k}{\partial x} \qquad \text{(XL, 2—3')}$$

Se poate demonstra că cei doi coeficienți de difuziune ai gazului i în gazul k și respectiv a lui k în i, sînt egali între ei :

$$D_{ki} = D_{ik} \qquad \text{(XL, 2—4)}$$

Legea a II-a a lui Fick, ia, în cazul difuziunii reciproce, forma :

$$\frac{\partial n_i}{\partial x} = D_{ik} \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} \qquad \text{(XL, 2—5)}$$

și respectiv :

$$\frac{\partial n_k}{\partial x} = D_{ki} \frac{\partial^2 n_k}{\partial x^2} \qquad \text{(XL, 2—6)}$$

În cuprinsul acestui capitol se vor prezenta, pe bazele rezultatelor termodinamicii, formulări generalizate ale legilor lui Fick.

Pentru o tratare simplificată a difuziunii, se ia în considerare un flux izotrop, format din r componenți, aflat în echilibru mecanic (grad $P = 0$). Se consideră că asupra sistemului nu acționează nici o forță exterioară. Sistemul este menținut la o temperatură uniformă (grad $T = 0$). În aceste condiții sursa de entropie se reduce la expresia :

$$\sigma = - \sum_{i=1}^{r} J_i \frac{[\text{grad}(\mu_{sp})_i]_{T,P}}{T} \qquad \text{(XL, 2—7)}$$

Ecuațiile fenomenologice corespunzătoare sînt :

$$J_i = - \sum_{i=1}^{r} L_{ik} \frac{[\text{grad}(\mu_{sp})_i]_{T,P}}{T} \quad i = 1, 2, \ldots, r \qquad \text{(XL, 2—8)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Fluxurile de difuziune, J_i, sînt definite prin relaţia cunoscută :

$$J_i = \rho_i(v_i - v) \qquad \text{(XL, 2—9)}$$

în funcţie de viteza baricentrică, v, exprimată prin relaţia :

$$\rho v = \sum_{i=1}^{r} \rho_i v_i \qquad \text{(XL, 2—10)}$$

v_i este vectorul viteză al componentului i.

Se poate obţine o definiţie mai generală pentru fluxul de difuziune, în cazul considerat, prin aplicarea teoremei lui Prigogine asupra stărilor staţionare ; expresia sursei de entropie nu se modifică dacă în locul vitezei baricentrice se foloseşte o viteză arbitrară, v^a

$$v^a = \sum_{i=1}^{r} a_i v_i \,; \quad \sum_{i=1}^{r} a_i = 1 \qquad \text{(XL, 2—11)}$$

a_i reprezintă greutăţile normalizate.

În acord cu această teoremă, fluxul de difuziune ia forma :

$$J_i^a = \rho_i(v_i - v^a) \qquad \text{(XL, 2—12)}$$

ar sursa de entropie devine :

$$\sigma = -\sum_{i=1}^{r} J_i^a \frac{[\text{grad}\,(\mu_{sp})_i]_{T,P}}{T} \qquad \text{(XL, 2—13)}$$

În funcţie de modalitatea de exprimare a vitezei de referinţă, fluxul de difuziune poate lua forme diferite.

Utilizarea ultimei ecuaţii nu conduce la relaţii independente între fluxurile şi forţele termodinamice, de aceea se preferă următoarele relaţii liniare între fluxuri şi între forţe :

$$\sum_{i=1}^{r} a_i (c_\rho)_i J_i^a = 0 \qquad \text{(XL, 2—14)}$$

şi

$$\sum_{i=1}^{r} (c_\rho)_i [\text{grad}\,(\mu_{sp})_i]_{T,P} = 0 \qquad \text{(XL, 2—15)}$$

Această relaţie rezultă din ecuaţia Gibbs-Duhem, cu condiţia ca presiunea să fie uniformă şi arată că gradienţii potenţialelor chimice depind numai de gradienţii care descriu compoziţia sistemului. În felul acesta, pentru un sistem binar se poate obţine :

$$[\text{grad}\,(\mu_{sp})_i]_{T,P} = \left[\frac{\partial(\mu_{sp})_i}{\partial x_2}\right]_{T,P} \text{grad}\; x_2 \qquad \text{(XL, 2—16)}$$

x_2 este fracţia molară a componentului 2.

BCU IAŞI / CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

S-a arătat că difuziunea este un transport de materie provocat de un gradient de concentraţie. Fluxul de difuziune este dependent de gradientul de concentraţie al substanţei transportate, adică:

$$\boldsymbol{J}_i = -\sum_{i=2}^{r} D_{ki} \operatorname{grad} (n_\rho)_i \qquad \text{(XL, 2—17)}$$

D_{ki} are semnificaţia deja stabilită.

În sistemul considerat, cu r componenţi, există $(r-1)^2$ coeficienţi de difuziune care nu depind de gradientul de concentraţie, dar pot fi funcţii arbitrare de variabile de stare locale cum ar fi: presiunea, temperatura şi concentraţiile componenţilor.

Folosind noile definiţii (XL, 2—17) şi (XL, 2—11) pentru fluxul de difuziune şi pentru viteza arbitrară, legea conservării masei pentru concentraţii volumetrice, devine:

$$\frac{\partial (n_\rho)_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho_i \boldsymbol{v}^a + \operatorname{div} \left[\sum_{i=2}^{r} D_{ki} \operatorname{grad} (n_\rho)_i \right] \qquad k = 1, 2, \ldots, r$$

Dacă condiţiile experimentale se aleg în aşa fel încît primul termen al membrului doi al ecuaţiei să fie neglijabil, variaţia în timp a concentraţiei componentului i, ia forma:

$$\frac{\partial (n_\rho)_i}{\partial t} = \operatorname{div} \left[\sum_{i=2}^{r} D_{ki} \operatorname{grad} (n_\rho)_i \right] \qquad k = 1, 2, \ldots, r$$

Această relaţie se utilizează la evaluarea coeficienţilor de difuziune.

Relaţia de definiţie a fluxului de difuziune (XL, 2—17) şi ultima ecuaţie reprezintă generalizări ale legilor lui Fick.

În cazul particular al unui sistem format din doi componenţi, ecuaţiile de mai sus confirmă că există un singur coeficient de difuziune, D, iar cele două fluxuri de difuziune (pentru cei doi componenţi) şi variaţiile în timp ale concentraţiilor componenţilor au forma:

$$\boldsymbol{J}_2 = -D \operatorname{grad} (n_\rho)_2 \qquad \text{(XL, 2—18)}$$

$$\boldsymbol{J}_1 = -D \operatorname{grad} (n_\rho)_1 \qquad \text{(XL, 2—18')}$$

şi respectiv:

$$\frac{\partial (n_\rho)_2}{\partial t} = \operatorname{div} [D \operatorname{grad} (n_\rho)_2] \qquad \text{(XL, 2—19)}$$

$$\frac{\partial (n_\rho)_1}{\partial t} = \operatorname{div} [D \operatorname{grad} (n_\rho)_1] \qquad \text{(XL, 2—19')}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste ultime ecuații se pot simplifica și mai mult dacă se presupune că difuziunea are loc unidimensional, de exemplu în raport cu coordonata x, adică :

$$\boldsymbol{J}_i = -D\frac{\partial(n_\varrho)_i}{\partial x} \qquad i = 1, 2 \qquad \text{(XL, 2—20)}$$

$$\frac{\partial(n_\varrho)_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D\frac{\partial(n_\varrho)_i}{\partial x}\right] \qquad i = 1, 2 \qquad \text{(XL, 2—21)}$$

Expresia se mai poate formula astfel :

$$\frac{\partial(n_\varrho)_i}{\partial t} = D\frac{\partial^2(n_\varrho)_i}{\partial x^2} \qquad i = 1, 2 \qquad \text{(XL, 2—22)}$$

Relațiile (XL, 2—20) și (XL, 2—21) reprezintă cele două legi ale lui Fick.

Pentru sistemele binare, coeficientul de difuziune depinde de concentrație, de temperatură și într-o măsură mai mică, de presiune și este de ordinul de mărime $10^{-5} \div 10^{-19}$ cm^2. s^{-1} pentru solide, 10^{-5} cm$^2 \cdot$ s^{-1} pentru lichide și $1 \div 10^{-1}$ cm$^2 \cdot$ s^{-1}, pentru gaze.

3. TERMODIFUZIUNEA

Difuziunea termică este un proces ireversibil care apare într-un amestec de gaze sau lichide cu temperatură neuniformă. Termodifuziunea în gaze a fost prevăzută teoretic de Enskog și Chapman. Experimental, fenomenul a fost pus în evidență de Chapman și Dootson, urmărindu-se comportarea unor amestecuri binare de gaze, conținute în două compartimente ale unui recipient, cu comunicare între ele, menținute un timp la temperaturi diferite. În compartimentul cu temperatura mai ridicată, gazul se îmbogățește în componentul mai ușor, iar în cel cu temperatura mai scăzută crește concentrația componentului mai greu. Gradientul de temperatură determină astfel un gradient de concentrație, generînd fenomenul de termodifuziune (difuziune termică).

Pentru caracterizarea fenomenului, se consideră un fluid izotrop, constitutit din r componenți. Se presupune că asupra sistemului aflat în echilibru mecanic, nu acționează nici o forță exterioară, iar în interiorul său nu au loc reacții chimice. În aceste condiții, sursa de entropie a sistemului considerat, depinde numai de fluxul de difuziune, $\boldsymbol{J}$ și de fluxul de căldură, $\boldsymbol{J}_q$, caracteristice fenomenelor ireversibile din sistem.

Dacă h_i este entalpia specifică a componentului i din sistem, transferul de căldură, datorat difuziunii, este $\sum_{i=1}^{r}(h_i \boldsymbol{j}_i)$ și este redat de diferența dintre fluxul de difuziune și cel de căldură ;

$$\sum_{i=1}^{r} h_i \boldsymbol{J}_i = \boldsymbol{J}_2 - \boldsymbol{J}_2' \qquad \text{(XL, 3—1)}$$

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

Sursa de entropie specifică fenomenului caracterizat, este:

$$\sigma = -J_q \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{i=1}^{r-1} J_i \frac{\{\text{grad } [(\mu_{sp})_i - (\mu_{sp})_r]\}_{T,P}}{T} \quad \text{(XL, 3—2)}$$

Folosind ecuația Gibbs-Duhem:

$$\sum_{i=1}^{r} [(c_\rho)_i \, d(\mu_{sp})_i]_{T,P} = 0, \quad \text{(XL, 3—3)}$$

se poate elimina potențialul chimic al componentului r, obținîndu-se:

$$\sigma = -J'_q \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{i,m=1}^{r-1} J_i \frac{A_{im} [\text{grad } (\mu_{sp})_m]_{T,P}}{T} \quad \text{(XL, 3—4)}$$

A_{im} reprezintă elementele matricei A, dată de relația:

$$A_{im} = \delta_{im} \frac{(c_\rho)_m}{(c_\rho)_r} \quad \text{(XL, 3—5)}$$

Gradienții potențialelor chimice se pot scrie în funcție de gradienții de concentrație astfel:

$$[\text{grad } (\mu_{sp})_m]_{T,P} = \sum_{i=1}^{r-1} \left[\frac{\partial(\mu_{sp})_m}{\partial(c_\rho)_i}\right]_{T,P,(c_\rho)_j} \text{grad } (c_\rho)_i \quad \text{unde } m = 1, 2, \ldots r-1 \quad \text{(XL, 3—6)}$$

sau utilizînd o notație prescurtată:

$$\left[\frac{\partial(\mu_{sp})_m}{\partial(c_\rho)_i}\right]_{T,P(c_\rho)_j} = (\mu_{sp})^{c_\rho}_{m_i} \quad \text{(XL, 3—7)}$$

Ca urmare, ecuațiile fenomenologice ale termodifuziunii sînt:

$$J'_q = -L_{qq} \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{i,m,j=1}^{r-1} L_{qi} \frac{A_{im}(\mu_{sp})^{c_\rho}_{mj} \text{grad } (c_\rho)_j}{T} \quad \text{(XL, 3—8)}$$

și

$$J_i = -L_{iq} \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{i,m,j}^{r-1} L_{ii} \frac{A_{im}(\mu_{sp})^{c_\rho}_{mj} \text{grad } (c_\rho)_j}{T} \quad \text{(XL, 3—9)}$$

$(i = 1, 2, \ldots, r-1)$

Relațiile de reciprocitate ale lui Onsager între coeficienții fenomenologici:

$$L_{qk} = L_{kq}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

își menţin valabilitatea şi în cazul termodifuziunii. Coeficienţii L_{qk} sînt proprii termodifuziunii, caracterizată prin apariţia unui flux de substanţă, provocat de un gradient de temperatură. Efectul acesta este numit *efect Soret*. Coeficienţii L_{kq} caracterizează fenomenul invers, adică cel în care apare un flux de căldură datorat unui gradient de concentraţie, efectul fiind numit *efect Dufour*.

Cele două efecte astfel definite vor fi tratate în paragrafele următoare.

Pentru sisteme binare, ecuaţiile (XL, 3—8) şi (XL, 3—9) se simplifică foarte mult, adică devin :

$$\boldsymbol{J}'_q = - L_{qq} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - L_{q1} \frac{(\mu_{sp})^{c_\rho}_{11}}{(c_\rho)_2 T} \operatorname{grad} (c_\rho)_1 \qquad \text{(XL, 3—10)}$$

şi

$$\boldsymbol{J}_i = - L_{1q} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - L_{11} \frac{(\mu_{sp})^{c_\rho}_{11}}{(c_\rho)_2 T} \operatorname{grad} (c_\rho)_1 \qquad \text{(XL, 3—11)}$$

Elementele matricei A au pentru aceste cazuri forma :

$$A_{11} = 1/(c_\rho)_2$$

În cazul sistemelor binare, între coeficienţii fenomenologici există numai o singură relaţie de reciprocitate :

$$L_{1q} = L_{q1}$$

4. EFECTUL SORET

Efectul Soret se pune în evidenţă experimental cu un dispozitiv compus dintr-o celulă închisă între două plăci metalice paralele, menţinute la temperaturi diferite, astfel încît ceilalţi pereţi să constituie o izolare adiabatică. Pentru evitarea convecţiei termogravitaţionale, placa mai caldă se aşază în partea superioară a celulei. Efectul apărut reprezintă efectul *Soret* şi constă în apariţia unui flux de difuziune la aplicarea unui gradient de temperatură celulei care conţine un amestec fluid de compoziţie cunoscută. Se presupune că la echilibrul mecanic se ajunge aproape instantaneu. Ţinînd seama că timpul de relaxare al conductivităţii termice este mult mai mic decît al difuziunii, se poate considera că în celulă se stabileşte un gradient de temperatură staţionar, înainte de a se putea observa o separare a celor doi componenţi. Gradientul de temperatură antrenează un flux de difuziune al cărui sens depinde de semnul coeficientului de termodifuziune. Rezultatul difuziunii termice este reprezentat de un gradient de concentraţie, cu direcţia opusă celui de temperatură. Gradientul de concentraţie provoacă un flux de difuziune dirijat spre regiunea cea mai caldă, astfel încît difuziunea termică devine din ce în ce mai slabă pînă la compensarea celor două fluxuri.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În momentul compensării fluxurilor, ecuația (XL, 3—3) se simplifică conducînd la o relație care definește gradientul de concentrație staționar spre care tinde difuziunea termică pentru un gradient de temperatură dat.

$$S_T = \frac{D'}{D} = \pm \frac{|\text{grad}\,(c_\rho)_1|}{(c_\rho)_1(c_\rho)_2[\text{grad}\ T]} \qquad \text{(XL, 4—1)}$$

Coeficientul S_T poartă numele de coeficient *Soret* și reprezintă raportul dintre coeficientul de difuziune termică D' și cel de difuziune, D.

Integrînd ecuația (XL, 4—1) se obține expresia :

$$\Delta c_i = -(c_\rho)_1(c_\rho)_2 S_T \Delta T \qquad \text{(XL, 4—2)}$$

Coeficientul Soret este de ordinul de mărime $10^{-3} \div 10^{-5}$ grd^{-1}, atît pentru gaze cît și pentru lichide, pe cînd coeficientul de difuziune are ordinul de mărime $10^{-4} \div 10^{-6}$ cm^2·grd^{-1} · s^{-1} pentru gaze și $10^{-8} \div 10^{-10}$ cm^2 · grd^{-1}·s^{-1}, pentru lichide.

S-a definit, de asemenea, factorul de difuziune termică, prin relația :

$$\alpha = \frac{D'}{D} T \qquad \text{(XL, 4—3)}$$

Factorul α a fost calculat din potențialele de interacție moleculară (1) și (2).

Se definește de asemenea, un raport de difuziune termică, prin relația :

$$K_T = (c_\rho)_1(c_\rho)_2 \frac{D'}{D} T \qquad \text{(XL, 4—4)}$$

Preluînd anticipat ecuația (XL, 6—13), rezultă că efectul Soret contribuie la sursa de entropie, cu o cantitate, dată de relația :

$$\sigma_s = -(\mu^c_{11}/c_2 T)\, \boldsymbol{J}_1 \,\text{grad}\ c_1 \qquad \text{(XL, 4—5)}$$

Din condițiile de stabilitate termodinamică, se știe că $\mu^c_{11} > 0$. Fluxul $\boldsymbol{J}_1$ provocat de gradientul de temperatură, este dirijat spre regiunea în care componentul 1, se găsește deja în cantitate mare, avînd deci aceeași direcție cu gradientul de concentrație, ceea ce înseamnă că contribuția efectului Soret la sursa de entropie, σ_s, este negativă, indiferent de semnul coeficientului de difuziune termică D'. Este firesc ca semnul negativ al sursei de entropie σ_s să determine întrebarea : efectul Soret există sau nu ? Răspunsul este dat de conținutul expresiei (XL, 4—5) care nu reprezintă o contribuție independentă la sursa de entropie. Efectul Soret comportă un flux calorific, a cărui contribuție, σ_s, la sursa de entropie, este întotdeauna pozitivă.

BCU "CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY"

Deci se poate scrie relația :

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_c = -\left(J'_q \operatorname{grad} \frac{T}{T^2}\right) - (\mu^c_{11}/c_2) T J_1 \operatorname{grad} c_1 \quad \text{(XL, 4—6)}$$

Această relație este cea care satisface condiția generală $\sigma \geqslant 0$; ea arată că efectul Soret este posibil numai prin transportul simultan de căldură, care asigură o sursă totală de entropie pozitivă.

Efectul Soret prezintă o deosebită importanță practică în separarea componenților dintr-un amestec, îndeosebi în separarea izotopilor. O asemenea aplicație va fi prezentată în paragrafele următoare.

Este bine să se observe că eficacitatea efectului Soret este limitată de principiul al doilea al termodinamicii, potrivit căruia producția totală de entropie trebuie să fie pozitivă.

Se definește un randament al acestui efect prin raportul :

$$\eta_s = -\frac{\sigma_s}{\sigma_c} = -\frac{\mu^c_{11} T J_1 \operatorname{grad} c_1}{c_2 J'_q \operatorname{grad} T} \quad \text{(XL, 4—7)}$$

Ca urmare, se poate scrie inegalitatea :

$$0 < \eta_s < 1 \quad \text{(XL, 4—8)}$$

Alte particularități ale efectului Soret pot fi discutate printr-o cuprindere cantitativă mai completă a fenomenului.

5. EFECTUL DUFOUR

Efectul Dufour reprezintă un fenomen invers efectului Soret : într-un amestec de gaze, aflat inițial la o temperatură oarecare, apare în urma difuziunii, un gradient de temperatură. Efectele Soret și Dufour pot fi caracterizate și ca fenomene de transport cuplate, avînd în vedere că un anumit gradient poate genera mai multe fluxuri. Prin corelări cantitative între mărimile specifice acestor efecte, se va demonstra, în paragraful următor, că un gradient de concentrație, de exemplu, generează un flux calorific, care atrage după sine apariția unui gradient de temperatură. Se va demonstra, totodată, că atît efectul Soret cît și efectul Dufour sînt caracterizate de aceiași coeficienți fenomenologici.

Dispozitivul experimental aplicat la studiul efectului Dufour este similar cu cel utilizat în detectarea difuziunii izoterme. Funcționarea acestui dispozitiv are loc după următorul principiu : în sistemul studiat, se creează un gradient de concentrație la o temperatură uniformă, dar nu se menține condiția de izotermicitate. Fluxul calorific provocat de gradientul de concentrație, are ca rezultat apariția unui gradient de temperatură care atrage după sine un flux calorific suplimentar, în sens invers.

În practică, menținerea unui gradient de concentrație staționară, întîmpină greutăți aproape insurmontabile ; în dispozitivul obișnuit, pro-

cesul tinde obligatoriu spre echilibrul termodinamic. Astfel, diferența de temperatură dintre extremitățile celulei dispozitivului, va trece, după un interval de timp, printr-o valoare maximă T. Din acel moment se poate vorbi de evoluția sistemului spre o distribuție uniformă a temperaturii și concentrației.

Analiza matematică a efectelor Dufour și Soret va furniza explicații mai ample ale acestor fenomene.

6. ECUAȚII GENERALE UTILIZATE ÎN TRATAREA EFECTELOR SORET ȘI DUFOUR

În vederea caracterizării cantitative a efectelor Soret și Dufour se deduc o serie de ecuații termodinamice generale. În consecință se ia în considerare un ansamblu de efecte calorice și de difuziune care au loc într-un sistem fluid izotrop, asupra căruia nu acționează forțe exterioare și în care nu au loc reacții chimice. În aceste condiții sursa de entropie asociată procesului ia forma :

$$\sigma = -J'_q \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{k=1}^{r-1} J_k \frac{[\text{grad } (\mu_k - \mu_r)]_{T,P}}{T} \quad \text{(XL, 6—1)}$$

La definirea fluxului, J_k, introdus în ecuația (XL, 6—1) se folosește ca viteză de referință, viteza baricentrică, iar ca variabilă de concentrație, titrul masic, c_i. Din considerații anterioare se preia expresia :

$$A^c_{ik} \equiv A_{ik} = \delta_{ik} + \frac{c_k}{c_r} \quad \text{(XL, 6—2)}$$

Din ecuația (XL, 6 — 1) se poate elimina μ_r cu ajutorul relației Gibbs-Duhem :

$$\sum_{i=1}^{r} c_i (\text{grad } \mu_i)_{T,P} = 0 \quad \text{(XL, 6—3)}$$

obținîndu-se :

$$\sigma = -J'_q \frac{\text{grad } T}{T} - \sum_{k,m=1}^{r-1} J_k \frac{A_{km}[\text{grad } (\mu_m)]_{T,P}}{T} \quad \text{(XL, 6—4)}$$

Ca urmare, se pot scrie ecuațiile fenomenologice :

$$J'_q = -L_{qq} \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{k,m=1}^{r-1} L_{qk} A_{km} [\text{grad}(\mu_m)]_{T,P}/T \quad \text{(XL, 6—5)}$$

și

$$J_i = -L_{iq} \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{k,m=1}^{r-1} L_{iq} A_{km} [\text{grad } (\mu_m)]_{T,P}/T \quad \text{(XL, 6—6)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În general este mai ușor să se lucreze cu gradienții concentrațiilor decît cu cei ai potențialelor chimice, astfel încît se ține seama de relațiile :

$$(\text{grad}\ \mu_m)_{T,P} = \sum_{i=1}^{r-1} \mu^c_{mi}\ \text{grad}\ c_i \qquad \text{(XL, 6—7)}$$

și

$$\mu^c_{mi} = \left[\frac{\partial \mu_m}{\partial c_i}\right]_{T,P,c_j} \qquad \text{(XL, 6—8)}$$

Ecuațiile fenomenologice (XL, 6—5) și (XL, 6—6) devin :

$$\boldsymbol{J}'_q = -L_{qq}\frac{\text{grad}\ T}{T^2} - \sum_{k,m,j=1}^{r-1} L_{qk}\frac{A_{km}\mu^c_{mj}\ \text{grad}\ c_j}{T} \qquad \text{(XL, 6—9)}$$

și

$$\boldsymbol{J}_i = -L_{iq}\frac{\text{grad}\ T}{T^2} - \sum_{k,m,j=1}^{r-1} L_{iq}\frac{A_{km}\mu^c_{mj}\ \text{grad}\ c_j}{T} \qquad \text{(XL, 6—10)}$$

În acest caz relațiile lui Onsager conduc la :

$$L_{iq} = L_{qi} \quad \text{și} \quad L_{ik} = L_{ki} \quad i, k = 1, 2, \ldots, r-1 \qquad \text{(XL, 6—11)}$$

În scopul obținerii altor relații importante utilizate în cele ce urmează, se consideră un sistem binar pentru care ecuația (XL, 6—2) are forma :

$$A_{11} = \frac{1}{c_2} \qquad \text{(XL, 6—12)}$$

iar ecuațiile fenomenologice corespunzătoare sînt :

$$\boldsymbol{J}'_q = -L_{qq}\frac{\text{grad}\ T}{T^2} - L_{q1}\frac{\mu^c_{11}}{c_2 T}\text{grad}\ c_1 \qquad \text{(XL, 6—13)}$$

$$\boldsymbol{J}_1 = -L_{1q}\frac{\text{grad}\ T}{T^2} - L_{11}\frac{\mu^c_{11}}{c_2 T}\text{grad}\ c_1 \qquad \text{(XL, 6—14)}$$

În aceste condiții, există doar o singură relație de reciprocitate a lui Onsager :

$$L_{1q} = L_{q1} \qquad \text{(XL, 6—15)}$$

Ținînd seama de condițiile generale tratate în capitolul privind ecuațiile fenomenologice, se pot scrie inegalitățile :

$$L_{qq} \geqslant 0 \quad \text{și} \quad L_{11} \geqslant 0 \qquad \text{(XL, 6—16)}$$

$$L_{qq}L_{11} - \frac{1}{4}(L_{1q} + L_{q1})^2 = L_{qq}L_{11} - L^2_{1q} \geqslant 0 \qquad \text{(XL, 6—17)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Şi în acest caz coeficienţii fenomenologici au fost înlocuiţi cu alţii care convin mai bine cercetării experimentale, şi anume :

— Coeficientul de conductivitate termică

$$\lambda = \frac{L_{qq}}{T^2} \qquad \text{(XL, 6—18)}$$

— Coeficientul Dufour

$$D'' = \frac{L_{q1}}{\rho c_1 c_2 T^2} \qquad \text{(XL, 6—19)}$$

— Coeficientul de difuziune termică (termodifuziune)

$$D' = \frac{L_{1q}}{\rho c_1 c_2 T^2} \qquad \text{(XL, 6—20)}$$

— Coeficientul de difuziune

$$D = \frac{L_{11}\mu_{11}^c}{\rho c_2 T} \qquad \text{(XL, 6—21)}$$

Este necesar să se sublinieze că λ, coeficientul de coductivitate termică, este o mărime scalară în cazul unor condiţii particulare.

Prin substituirea ecuaţiilor (XL, 6—18) — (XL, 6—20) în ecuaţiile (XL, 6—13) şi (XL, 6—14) se obţin relaţiile :

$$\boldsymbol{J}_q' = -\lambda \operatorname{grad} T - \rho_1 \mu_{11}^c T D'' \operatorname{grad} c_1 \qquad \text{(XL, 6—22)}$$

$$\boldsymbol{J}_1 = -\rho c_1 c_2 D' \operatorname{grad} T - \rho D \operatorname{grad} c_1 \qquad \text{(XL, 6—23)}$$

Relaţiile lui Onsager ($L_{1q} = L_{q1}$) conduc la egalitatea :

$$D' = D'' \qquad \text{(XL, 6—24)}$$

Este evident că inegalitatea (XL, 6—15) atrage după sine :

$$\lambda \geqslant 0 \qquad \text{(XL, 6—25)}$$

Utilizînd condiţia generală de stabilitate termodinamică $\mu_{11}^c \geqslant 0$, se pot scrie inegalităţile :

$$D \geqslant 0 \text{ şi } (D')^2 \leqslant \frac{\lambda D}{T \rho c_1^2 c_2 \mu_{11}^c} \qquad \text{(XL, 6—26)}$$

Forma diferenţială a ecuaţiilor (XL, 6—22) şi (XL, 6—23) se deduce după procedeul general, ţinîndu-se seama de ecuaţia (XL, 6—16) şi se

bazează pe folosirea fluxului redus, J'_q, atunci cînd fluxul calorific J_q apare în membrul doi al bilanțului de energie internă (cap. XXVI). Această situație se simplifică în cazul prezentat în paragraful, 6 deoarece atunci coincide J'_q cu J_q. În principiu se urmărește deci înlocuirea fluxului J_2 prin J_q. Cu acest scop se introduce noțiunea de entalpie specifică, h, care are expresia :

$$h = u + \frac{P}{\rho} \qquad \text{(XL, 6—27)}$$

h este o funcție de temperatură, presiune și concentrație (c_i). Variația sa în raport cu concentrația, este :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial c_i}\right)_{T,P} = h_i - h_r \qquad \text{(XL, 6—28)}$$

h_i reprezintă entalpia specifică parțială a componentului i.

Ținînd seama de ecuația : $\rho \frac{dc_1}{dt} = -$ div J_i, întîlnită în capitolul XXXVI, expresia bilanțului baricentric de energie internă (întîlnită în același capitol) devine :

$$\rho \frac{du}{dt} = \rho c_p \frac{dT}{dt} + \left[\rho \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,c_i} - 1\right]\frac{dP}{dt} - \sum_{i=1}^{r-1} (h_i - h_r) \text{ div } \boldsymbol{J}_i - \mathbf{P} \text{ div } \mathbf{v}$$

(XL, 6—29)

c_p este căldura specifică la presiune constantă.

Ecuația (XL, 6—9) permite să se scrie :

$$\text{div } \boldsymbol{J}_q = \text{div } \boldsymbol{J}'_q + \sum_{i=1}^{r-1} (h_i - h_r) \text{ div } \boldsymbol{J}_i + \sum_{i=1}^{r} \boldsymbol{J}_i \text{ grad } h_i$$

(XL, 6—30)

Ecuații cunoscute din capitolul precedent precum și ecuațiile (XL, 6—29) și (XL, 6—30) duc la relația :

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} + \left[\rho \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,c_i} - 1\right]\frac{dP}{dt} - \text{div } \boldsymbol{J}'_q - \boldsymbol{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v} +$$

$$+ \sum_{i=1}^{r} \boldsymbol{J}_i(\boldsymbol{F}_i - \text{grad } h_i) \qquad \text{(XL, 6—31)}$$

Ecuația operațională $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{v}, \text{grad})$ (întîlnită în capitolul XXXVI) permite să se elimine derivatele baricentrice din membrul întîi al ecuației (XL, 6—31).

$$\rho c_p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \text{ grad } T\right] + \left[\rho \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,c_i} - 1\right]\left[\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{v} \text{ grad } P\right] =$$

$$= \text{div } \boldsymbol{J}'_q - \boldsymbol{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v} + \sum_{i=1}^{r-1} \boldsymbol{J}_i[\boldsymbol{F}_i - \text{grad } h_i] \qquad \text{(XL, 6—32)}$$

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Această ecuație poartă numele de ecuația cîmpului de temperatură.

Pentru a avea imaginea completă a fenomenelor se mai fac încă două ipoteze și anume : fenomenele convective se neglijează, iar gradienții de concentrație se consideră atît de mici încît densitatea totală se poate considera uniformă. Ambele ipoteze noi implică :

$$v = 0\,;\ \text{grad}\, P = 0\,;\ \frac{\partial P}{\partial t} = 0 \qquad \text{(XL, 6—33)}$$

și totodată grad $h_i = 0\,;\ i = 1, 2, \ldots, r-1$ (XL, 6—34)

În aceste condiții, ecuația generală (XL, 6—32) se simplifică la :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}\, \boldsymbol{J}_q' \qquad \text{(XXX, 6—35)}$$

iar bilanțul baricentric (vezi capitolul XXXVI) devine :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\text{div}\, \boldsymbol{J}_i}{\rho} \qquad \text{(XL, 6—36)}$$

Dacă se introduce ecuația (XL, 6—32) în (XL, 6—35) și (XL, 6—33) în (XL, 6—36) se obțin următoarele ecuații diferențiale :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}\,[\lambda \text{grad}\, T + \rho_1 \mu_{11}^{\circ} D''\, T\, \text{grad}\, c_1] \qquad \text{(XL, 6—37)}$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \text{div}\,(c_1 c_2\, D' \text{grad}\, T + D\, \text{grad}\, c_1) \qquad \text{(XL, 6—38)}$$

Ipotezele suplimentare, aplicate mai sus, au avut astfel drept scop liniarizarea ecuațiilor exacte.

7. VISCOZITATEA

Mecanismul de producere a fenomenului de viscozitate (frecare internă) se poate reda intuitiv, pe o cale schematică, imaginînd un gaz în curgere, după o anumită direcție (de exemplu, de-a lungul axei OX a unui sistem de axe rectangulare), ca în figura XL—3. Se presupune că planul XOY, situat la cota $Z = 0$, constituie un perete al recipientului care conține gazul. Gazul în curgere se consideră împărțit în straturi paralele cu planul XOY. Viteza de deplasare a straturilor de-a lungul axei OX crește progresiv, de la valoarea nulă a stratului aderent la planul XOY, pînă la stratul corespunzător cotei maxime. De-a lungul axei OZ se creează astfel

un gradient de viteză, dv/dz. Un strat de fluid situat la o anumită valoare a cotei Z, antrenează în mișcarea sa ordonată, de-a lungul axei OX, stratul inferior, adiacent. Pe de altă parte, stratul inferior tinde să frîneze mișcarea stratului alăturat și să-i transmită viteza sa. La suprafața dintre

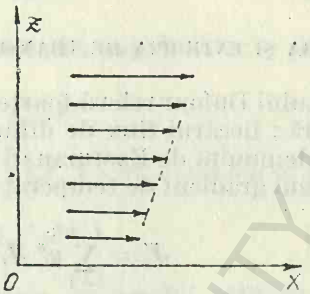


Fig. XL—3. — Variația vitezei unui gaz în curgerea de-a lungul axei ox, ca urmare a fenomenelor de viscozitate.

straturi apare astfel o forță de frecare internă, dirijată după tangenta la suprafață și opusă mișcării ordonate după axa OX. Forța de frecare internă F_x, care acționează asupra unității de suprafață, este proporțională cu gradientul de viteză :

$$F_x = -\eta \frac{dv}{dz} \qquad \text{(XL, 7—1)}$$

Coeficientul de proporționalitate, η, reprezintă coeficientul de frecare internă (viscozitatea) sau viscozitatea dinamică. Semnul membrului doi al expresiei arată că forța se opune mișcării după axa OX.

Ecuația stabilită este expresia cantitativă a legii lui Newton. Existența unei forțe care acționează la suprafața de separare dintre straturile de lichid, este echivalentă cu existența unui transport de impuls între aceste straturi. Fluxul de impuls J_{PI} (cantitatea de impuls transportat în unitatea de timp după o direcție perpendiculară pe unitatea de suprafață) este redat formal printr-o relație analoagă cu legile Fick sau Fourier, adică :

$$J_p = -\eta \Delta v \qquad \text{(XL, 7—2)}$$

v este vectorul viteză al unui strat de fluid.

Din ecuația precedentă rezultă că, coeficientul de viscozitate, reprezintă cantitatea de impuls care străbate în unitatea de timp o suprafață unitate, sub acțiunea unui gradient de viteză unitate. Descrierea fenomenului de viscozitate, precum și particularitățile coeficientului de viscozitate sînt cuprinse în această lucrare [1].

[1] Vol. II, 1, al acestei lucrări.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

MĂRIMI DE TRANSFER ÎN FENOMENELE DE TRANSPORT

1. CĂLDURA ŞI ENTROPIA DE TRANSFER ÎN FENOMENELE DE TRANSPORT

Studiul efectului Dufour relevă foarte clar că difuziunea are loc cu un transfer de căldură ; fiecărui flux de difuziune i se poate asocia o cantitate de căldură, q_i^*, denumită de Eastman căldură de transfer. Fluxul caloric total, în absenţa unui gradient de temperatură, se exprimă prin ecuaţia :

$$J'_q = \sum_{i=1}^{r-1} q_i^* J_i ; \quad \text{grad } T = 0 \qquad \text{(XLI, 1—1)}$$

În cazul proceselor ireversibile, se urmăreşte exprimarea căldurilor de transfer cu ajutorul coeficienţilor fenomenologici. Cu condiţia de a fi îndeplinită ipoteza de echilibru mecanic, ecuaţiile (XL, 3—8) şi (XL, 3—9) conduc la :

$$J'_q = - L_{qq} \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{i=1}^{r-1} L_{qk} \frac{[\text{grad}(\mu_k - \mu_r)]}{T} \qquad \text{(XLI, 1—2)}$$

$$J_i = - L_{iq} \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{i=1}^{r-1} L_{ik} \frac{[\text{grad}(\mu_k - \mu_r)]_T}{T} \qquad \text{(XLI, 1—3)}$$

În spaţiul fizic tridimensional, toate mărimile care nu sînt reprezentate prin indici apar ca scalare, indiferent de natura lor, cele cu un singur indice sînt componente ale vectorului cu $(r - 1)$ dimensiuni iar cele reperate cu doi indici reprezintă elementele unei matrice pătrate.

Folosind convenţia conform căreia o serie de definiţii se pot scrie sub forma unor relaţii de corespondenţă, în care membrul întîi corespunde spaţiului cu $(r - 1)$ dimensiuni, iar membrul doi, spaţiului cu trei dimensiuni, rezultă :

a) scalar : $$J_q^* \to J'_q + L_{qq} \frac{\text{grad } T}{T^2} \qquad \text{(XLI, 1—4)}$$

b) vectori : $$L_q \to L_{qk} \qquad \text{(XLI, 1—5)}$$

$$J^* \to J_i + L_{iq} \frac{\text{grad } T}{T^2} \qquad \text{(XLI, 1—6)}$$

$$X \to - \frac{[\text{grad}(\mu_i - \mu_r)]_T}{T} \qquad \text{(XLI, 1—7)}$$

c) matrice $$L_D \to L_{ik} \qquad \text{(XLI, 1—8)}$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

În felul acesta ecuațiile precedente se mai pot scrie în forma :

$$J_q^* = L_q X \qquad \text{(XLI, 1—9)}$$

$$J^* = L_D X \qquad \text{(XLI, 1—10)}$$

Ecuația (XLI, 1—10) se mai poate formula astfel :

$$X = L_D^{-1} J^* \qquad \text{(XLI, 1—11)}$$

Această formă introdusă în ecuația (XLI, 1—9), conduce la relația :

$$J_q^* = L_q L_D^{-1} J^* \qquad \text{(XLI, 1—12)}$$

Cu aceste ultime ecuații, expresia vectorului căldură de transfer, este de forma :

$$q^* = L_q L_D^{-1} \qquad \text{(XLI, 1—13)}$$

sau

$$J_q^* = q^* J^* \qquad \text{(XLI, 1—14)}$$

În mod uzual, ecuația (XLI, 1—14) se scrie sub forma :

$$J_q' = -\left(L_{qq} - \sum_{i=1}^{r-1} q_i^* L_{iq}\right) \frac{\text{grad } T}{T^2} + \sum_{i=1}^{r-1} q_i^* J_i \qquad \text{(XLI, 1—15)}$$

Cînd grad $T = 0$ se regăsește ecuația (XLI, 1—1), ceea ce relevă că este foarte bine definită căldura de transfer prin ecuația (XLI, 1—13) care în notație uzuală se redă astfel :

$$q_i^* = \sum_{i=1}^{r-1} L_{qk} L_{ki}^{-1} \qquad \text{(XLI, 1—16)}$$

sau dacă se ține seama de relațiile lui Onsager, rezultă :

$$q_i^* = \sum_{k=1}^{r-1} L_{ik}^{-1} L_{qk} \qquad \text{(XLI, 1—17)}$$

Se mai poate defini un flux caloric, J', prin ecuația :

$$J' = J_q' - \sum_{i=1}^{r-1} q_i^* J_i \qquad \text{(XLI, 1—18)}$$

și o altă forță X_i, conjugată fluxului de difuziune, J_i, prin ecuația :

$$X_i' = X_i - q_i^* \frac{\text{grad } T}{T^2} \qquad \text{(XLI, 1—19)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuațiile (XLI, 1—13), (XLI, 1—15) și (XLI, 1—18) conduc prin noul flux J', la relația :

$$J' = -\left(L_{qq} - \sum_{i,k=1}^{r-1} q_i^* L_{ik} q_k^*\right) \operatorname{grad} T/T^2 \qquad \text{(XLI, 1—20)}$$

iar din ecuațiile (XLI, 1—3), (XLI, 1—13) și (XLI, 1 — 19) se obține ecuația :

$$J_i = \sum_{k=1}^{r-1} L_{ik} X_k' \qquad \text{(XLI, 1—21)}$$

Se poate vedea astfel că definiția căldurii de transfer depinde de modul de definire al fluxului caloric.

Într-un mod asemănător se introduce noțiunea de entropie de transfer a componentului i, notată cu S_i, noțiune care prezintă o deosebită importanță în studiul fenomenelor electrice în sisteme neizoterme. Se definește deci fluxul de entropie, în forma :

$$J_S = \sum_{i=1}^{r-1} S_i^* J_i \qquad (\operatorname{grad} T = 0) \qquad \text{(XLI, 1—22)}$$

Reluînd două ecuații întîlnite în capitolul II (la bilanțul de entropie, respectiv de masă),

$$J_S = \frac{1}{T} J_q' + \sum S_i J_i$$

și

$$\sum_{i=1}^{r} \sigma_{mi} = 0 ; \quad \sum_{i=1}^{r} J_i$$

ecuația (XLI, 1—22) devine :

$$J_S = \sum_{i=1}^{r-1} \left(\frac{\rho_i^*}{T} + S_i - S_r\right) J_i \qquad \text{(XLI, 1—23)}$$

De aici este ușor de dedus expresia entropiei de transfer :

$$S_i^* = \frac{q_i^*}{T} + S_i - S_r \qquad \text{(XLI, 1—24)}$$

În cazul în care viteza componentului r este zero, expresia (XLI, 1—24) se reduce la :

$$S_i^* = \frac{q_i^*}{T} + S_i \qquad \text{(XLI, 1—25)}$$

Tot în acest capitol ar fi potrivit să se trateze și alte fenomene de transport mai puțin frecvente, dar cu aceeași importanță ca cele prezentate. Astfel de tratări sînt cuprinse în lucrări specializate pe această direcție.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

FENOMENE TERMOELECTRICE ŞI ELECTROCINETICE [1-6]

Experimental sînt cunoscute trei fenomene termoelectrice în corpurile izotrope ; efectul Seebeck, descoperit în anul 1823 ; efectul Peltier cunoscut din anul 1834 şi efectul Thomson, descoperit în anul 1854.

1. EFECTUL SEEBECK

Dacă se consideră un termocuplu realizat din doi conductori sau semiconductori A şi B, sudaţi unul de celălalt la extremităţile lor şi dacă se pun cele două joncţiuni formate, în contact termic cu două termostate care se găsesc la temperaturile T şi $T + \mathrm{d}T$, se va constata că între punctele a şi b, menţinute la temperatura T apare o tensiune electromotoare, în starea staţionară, denumită tensiune termoelectrică. Apelînd la consideraţii anterioare, se poate scrie :

$$T\sigma = -\boldsymbol{J}_q \operatorname{grad} T - \boldsymbol{J}\left[\operatorname{grad}\left(\frac{\mu_e}{ze}\right) - \boldsymbol{E}\right] \qquad \text{(XLII, 1–1)}$$

unde $\boldsymbol{J}_q$ este fluxul termic total, care conţine atît termenii conductivi cît şi cei convectivi ; ze reprezintă sarcina electronilor din metal, raportată la unitatea de volum ; $\boldsymbol{J}$ este densitatea curentului electric de conducţie care apare în conductor dacă între a şi b se aplică o tensiune electromotoare externă ; μ_e este potenţialul chimic specific al electronilor ; iar $\boldsymbol{E}$, cîmpul electric care apare în conductori.

Datorită relaţiilor liniare dintre fluxurile şi forţele termodinamice, se pot stabili ecuaţiile :

$$\boldsymbol{J}_q = -L_{11}\frac{\operatorname{grad} T}{T} - L_{12}\left[\frac{\operatorname{grad} \mu_e}{ze} - \boldsymbol{E}\right] \qquad \text{(XLII, 1–2)}$$

---

[1] R. Haase, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **21**, 244 (1959).

[2] L. Oniciu, „Chimie-fizică. Electrochimie", Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974.

[3] W. Kuhn, *Z. Elektrochem.*, **55**, 207 (1951).

[4] L. B. Ticknor, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1483 (1958).

[5] D. G. Miller, *Chem. Rev.*, **60**, 16 (1960).

[6] R. P. Rastogi, K. M. Iha, *Trans. Faraday. Soc.*, **62**, 585 (1966).

BCU Cluj / Central University Library

și

$$\boldsymbol{J} = -L_{21}\frac{\operatorname{grad} T}{T} - L_{22}\left[\frac{\operatorname{grad}\mu_e}{ze} - \boldsymbol{E}\right] \qquad \text{(XLII, 1—3)}$$

Din ultimele două relații se obține, prin eliminarea termenului din paranteză :

$$\boldsymbol{J}_q = -\frac{\lambda}{T}\operatorname{grad} T - \frac{\Pi}{T}\boldsymbol{J} \qquad \text{(XLII, 1—4)}$$

$$\boldsymbol{E} = \rho\boldsymbol{J} - \eta\operatorname{grad} T + \operatorname{grad}\left(\frac{\mu_e}{ze}\right) \qquad \text{(XLII, 1—5)}$$

În aceste două formulări s-au introdus următoarele notații :

$$\lambda = L_{11} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{22}}; \quad \Pi = -T\frac{L_{12}}{L_{22}} \qquad \text{(XLII, 1—6 a, b)}$$

$$\eta = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \quad \text{și} \quad \rho = \frac{1}{L_{22}} \qquad \text{(XLII, 1—7 a, b)}$$

În cazul efectului Seebeck densitatea curentului electric de conducție este nulă, $J = 0$, iar din relația (XLII, 1—5) rezultă :

$$\boldsymbol{E} = -\eta\operatorname{grad} T + \operatorname{grad}\left(\frac{\mu_e}{ze}\right) \qquad \text{(XLII, 1—8)}$$

Conform legii conducției electromagnetice aplicată unei curbe Γ care trece prin conductorii A și B și linia tensiunii la borne (1), se poate scrie :

$$\int_\Gamma (\boldsymbol{E}, \mathrm{d}\boldsymbol{r}) = \int_{ac} (\boldsymbol{E}, \mathrm{d}\boldsymbol{r}) + \int_{cd} (\boldsymbol{E}, \mathrm{d}\boldsymbol{r}) + \int_{da} (\boldsymbol{E}, \mathrm{d}\boldsymbol{r}) + \int_{ba} (\boldsymbol{E}, \mathrm{d}\boldsymbol{r}) = 0 \qquad \text{(XLII, 1—9)}$$

cîmpul de inducție magnetică, B, fiind absent. Suma primilor trei termeni reprezintă tensiunea termoelectrică, iar ultimul termen reprezintă diferența de potențial dintre a și b datorită cîmpului electric de natură Coulombiană dintre a și b.

Tensiunea termoelectrică este :

$$\mathrm{d}U_e = \int_{ac} (\boldsymbol{E}, \mathrm{d}\boldsymbol{r}) + \int_{cd} (\boldsymbol{E}, \mathrm{d}\boldsymbol{r}) + \int_{da} (\boldsymbol{E}, \mathrm{d}\boldsymbol{r}) \qquad \text{(XLII, 1—10)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $E = -\eta \text{ grad } T + \text{grad}\left(\frac{\mu_e}{ze}\right)$. Deoarece potenţialul chimic al electronilor nu variază, rezultă :

$$dU_e = -\int_{ac} (\eta \text{grad } T, d\boldsymbol{r}) - \int_{cd} (\eta \text{grad } T, d\boldsymbol{r}) - \int_{da} (\eta \text{grad } T, d\boldsymbol{r}) =$$

$$= -\int_{ac} \eta\, dT - \int_{cd} \eta\, dT - \int_{da} \eta dT = -\eta_B(T - T_0) - \eta_A(T + dT - T) -$$

$$- \eta_B(T_0 - T - dT)$$

$$dU_e = (\eta_B - \eta_A)\, dT \qquad \text{(XLII, 1—11)}$$

$$\int_{ba} (\boldsymbol{E}, d\boldsymbol{r}) = \int_{ba} (-\nabla V, d\boldsymbol{r}) = -\int_{ba} dV = \int_a^b dV = V_b - V_a \qquad \text{(XLII, 1—12)}$$

Mărimea $V_b - V_a$ reprezintă diferenţa de potenţial măsurată între a şi b.

Din relaţiile (XLII, 1—11) şi (XLII, 1—12) se obţine :

$$dU_e = (\eta_B - \eta_A) dT = dV \qquad \text{(XLII, 1—13)}$$

Din ecuaţia (XLII, 1—13), pentru $J = 0$ rezultă :

$$L_{21} \frac{\text{grad } T}{T} + L_{22} \boldsymbol{E} = 0 \qquad \text{(XLII, 1—14)}$$

Dacă conductorii sînt dirijaţi de-a lungul unei direcţii, de exemplu OX, atunci relaţia precedentă ia forma :

$$-L_{21} \frac{dT}{dx} \cdot \frac{1}{T} = L_{22}\left(-\frac{dV}{dz}\right) \qquad \text{(XLII, 1—15)}$$

sau dacă se ţine seama de ecuaţia (XLII, 1—11), se obţine :

$$\frac{dU_e}{dT} = \eta_B - \eta_A = \frac{dV}{dT} = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \frac{1}{T} \qquad \text{(XLII, 1—16)}$$

Mărimea Π, care intervine în relaţia (XLII, 1—6 b), se numeşte coeficient Peltier. Formularea sa rezultă şi din ultimele consideraţii :

$$\left(\frac{|J_q|}{|J|}\right)_{\Delta T=0} = \frac{\Pi}{T} = -\frac{L_{12}}{L_{22}} \qquad \text{(XLII, 1—17)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Relațiile (XLII, 1—16) și (XLII, 1—17) conduc la :

$$\frac{\Pi}{T\dfrac{dU_e}{dT}} = \frac{-\dfrac{L_{12}}{L_{22}}}{-\dfrac{L_{21}}{L_{22}}} = \frac{L_{12}}{L_{21}}$$

Mărimile Π și $\dfrac{dU_e}{dT}$ pot fi măsurate experimental și permit verificarea simetriei coeficienților lui Onsager. În tabloul XLII—1 sînt date rezultatele experimentale pentru mai multe tipuri de termocupluri. Examinarea acestor rezultate duce la concluzia că pentru marea varietate de

TABLOUL XLII—1

Verificarea simetriei coeficienților lui Onsager pentru diferite termocupluri

Tipul termocuplului	Temperatura, °C	$\dfrac{\Pi}{T}$	$\dfrac{dU_e}{dT}$	$\dfrac{\Pi}{T\dfrac{dU_e}{dT}} = \dfrac{L_{12}}{L_{21}}$
Cu—Ag	0	— 1,8	— 2,1	0,85
	18	0,1	0,2	0,5
Cu—Al	15,8	2,4	3,1	0,77
Cu—Ni	0	18,6	20,0	0,930
	14	20,2	20,7	0,976
	22	20,5	22,3	0,919
Cu—Pt	0	3,66	3,67	0,997
Cu—Fe	0	—10,16	—10,15	1,000
	19	— 9,9	—12,9	0,77
	0	—13,22	—13,22	0,998
Cu—Nickelină	0	18,90	18,88	1,001
Cu—(70% Sn, 30% Pt)	0	2,30	2,32	0,991
Cu—(70% Pd, 30% Pt)	0	1,06	1,01	1,05
Cu—Hg	13,9	6,19	6,19	1,00
	56,2	7,36	7,35	1,00
	77,7	7,90	7,94	0,995
	99,7	8,49	8,54	0,994
	132,2	9,28	9,46	0,980
	184,4	10,76	10,80	0,996
Cu—Bi	20	47	47	1,00
Cu—Bi(3,75% Sn)	20	37,0	35,4	1,04
Cu—Bi(6,36% Sn)	20	39,8	42,7	0,93
Cu—Bi(9,93% Sn)	20	35,6	38,0	0,94
Cu—Constantan	15	35,3	35,7	0,989
	20	37,7	38,9	1,01
	60	40,5	41,8	1,03
	40	43,2	44,6	1,03
Fe—Ni	16	33,1	31,2	1,06
Fe—Hg	18,4	16,72	16,66	1,004
	56,5	16,17	16,14	1,002
	99,6	15,57	15,42	1,010
	131,6	14,89	14,81	1,005
	182,3	13,88	13,74	1,110

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

termocupluri studiate, se verifică cu precizie foarte bună simetria coeficienților lui Onsager, adică $L_{12} = L_{21}$.

2. EFECTUL PELTIER

În vederea prezentării efectului Peltier se ia în considerare figura XLII—1. Dacă între punctele a și b se aplică din exterior o tensiune electromotoare, atunci prin cele două joncțiuni c și d va trece un curent

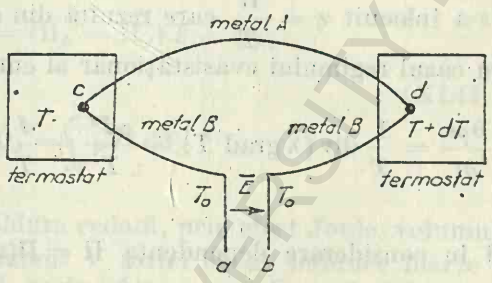


Fig. XLII—1. — Schemă de principiu pentru explicarea apariției tensiunii termoelectrice.

electric care va încălzi sudura c, răcind sudura d, sau invers. Încălzirea sau răcirea celor două suduri depinde de sensul curentului. La cele două joncțiuni apar fluxuri calorice care sînt de smene opuse la cele două suduri.

Pentru o tratare a efectului Peltier se face apel la ecuațiile de bilanț stabilite pentru energie și entropie (capitolul XXXV). Astfel:

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_{s.\mathrm{tot}} - \frac{\boldsymbol{J}_{s.\mathrm{tot}} \cdot \operatorname{grad} T}{T} - \frac{\boldsymbol{J}\left[\operatorname{grad}\left(\frac{\mu_e}{ze}\right) - \boldsymbol{E}\right]}{T} \qquad \text{(XLII, 2—1)}$$

Înlocuind relațiile (XLII, 1—4) și (XLII, 1—5) în (XLII, 2—1) rezultă:

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\frac{\lambda}{T}\operatorname{grad} T\right) + \operatorname{div}\left(\frac{\Pi}{T}\boldsymbol{J}\right) + \frac{\lambda}{T^2}(\operatorname{grad} T)^2 + \frac{\Pi}{T^2}\boldsymbol{J}\operatorname{grad} T -$$

$$-\frac{\boldsymbol{J}}{T}\left[\operatorname{grad}\left(\frac{\mu_e}{ze}\right) - \rho\boldsymbol{J} + \eta \operatorname{grad} T - \operatorname{grad}\left(\frac{\mu_e}{ze}\right)\right] =$$

$$= \frac{1}{T}\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \lambda \operatorname{grad} T\left(\operatorname{grad}\frac{1}{T}\right) + \operatorname{div}\left(\frac{\Pi \boldsymbol{J}}{T}\right) +$$

$$+ \frac{\lambda}{T^2}(\operatorname{grad} T)^2 + \frac{\Pi \boldsymbol{J} \operatorname{grad} T}{T^2} + \rho\frac{J^2}{T} - \frac{\eta}{T}\boldsymbol{J}\operatorname{grad} T$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum $\operatorname{grad}\frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2}\cdot\operatorname{grad} T$, după simplificări se obține:

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = \frac{1}{T}\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \frac{\Pi}{T}\operatorname{div}\boldsymbol{J} + \frac{\boldsymbol{J}}{T}\operatorname{grad}\Pi + \Pi\left(\boldsymbol{J}\operatorname{grad}\frac{1}{T}\right) + \tag{XLII, 2—2}$$

$$+ \frac{\Pi}{T^2}\boldsymbol{J}\operatorname{grad} T + \frac{\rho \boldsymbol{J}^2}{T} - \frac{\Pi}{T^2}\boldsymbol{J}\operatorname{grad} T,$$

unde s-a înlocuit $\eta = \frac{\Pi}{T}$ care rezultă din (XLII, 1—6) și (XLII, 1—7). Pentru cazul regimului cvasistaționar al curentului, $\operatorname{div} J = 0$ astfel că:

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = \frac{1}{T}\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \frac{\rho \boldsymbol{J}^2}{T} + \frac{\boldsymbol{J}}{T}\operatorname{grad}\Pi - \frac{\Pi}{T^2}(\boldsymbol{J}\operatorname{grad} T) \tag{XLII, 2—3}$$

Luînd în considerare dependența $\Pi = \Pi(r, T)$, se poate scrie relația:

$$\operatorname{grad}\Pi = (\operatorname{grad}\Pi)_T + \frac{\partial \Pi}{\partial T}(\operatorname{grad} T) \tag{XLII, 2—4}$$

Din ultimele două ecuații rezultă:

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = \frac{\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T)}{T} + \frac{\boldsymbol{J}(\operatorname{grad}\Pi)_T}{T} + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} - \frac{\Pi}{T}\right)\frac{\boldsymbol{J}}{T}\operatorname{grad} T + \frac{\rho \boldsymbol{J}^2}{T} \tag{XLII, 2—5}$$

Această ecuație permite să se studieze toate efectele termice cunoscute. Dacă se consideră un volum V care închide în interior joncțiunea S presupusă la temperatura T și se presupune că prin joncțiune trece un curent cvasistaționar de densitate J, atunci:

$$\frac{\boldsymbol{J}(\operatorname{grad}\Pi)_T}{T} = \frac{\operatorname{div}(\Pi \boldsymbol{J})}{T} \qquad \text{și rezultă}$$

$$T\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \operatorname{div}(\Pi \boldsymbol{J}) + \rho \boldsymbol{J}^2 \tag{XLII, 2—6}$$

Integrînd această relație pe volumul V, se obține:

$$T\int_V \frac{\partial(\rho s)}{\partial t}\,\mathrm{d}V = T\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_V \rho s\,\mathrm{d}V = T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \int_V \rho \boldsymbol{J}^2\,\mathrm{d}V + \int_V \operatorname{div}(\Pi \boldsymbol{J})\,\mathrm{d}V = \tag{XLII, 2—7}$$

$$= \int_V \rho \boldsymbol{J}^2\,\mathrm{d}V + \int_\Sigma \Pi \boldsymbol{J}\boldsymbol{n}\,\mathrm{d}\Sigma = \int_V \rho \boldsymbol{J}^2\,\mathrm{d}V + \int_{S+} \Pi_B \boldsymbol{J}\boldsymbol{n}\,\mathrm{d}\Sigma + \int_{S-} \Pi_A \boldsymbol{J}\boldsymbol{n}\,\mathrm{d}\Sigma$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde S^+ şi S^- sînt secţiunile decupate de suprafaţa Σ pe cele două conductoare. În regim cvasistaţionar,

$$\int_{S+} \boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{n}\, \mathrm{d}\Sigma = -\int_{S-} \boldsymbol{J}\boldsymbol{n}\, \mathrm{d}\Sigma = I$$

unde I este intensitatea curentului care traversează joncţiunea.

Deoarece $\rho \boldsymbol{J}^2$ reprezintă căldura cedată prin efect Joule în unitatea de volum, relaţia de mai sus ia forma:

$$T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = (\Pi_B - \Pi_A)\, I + Q_J;$$

$$Q_J = \int_V \rho J^2\, \mathrm{d}V \qquad \text{(XLII, 2—8)}$$

Prin această relaţie se redă căldura cedată, prin efect Joule, volumului V.

Dacă se micşorează volumul V astfel ca să îmbrace foarte strîns joncţiunea, la limită cînd V tinde către zero, $Q_J \to 0$ şi în acest caz ecuaţia (XLII, 2—8) capătă forma:

$$T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = (\Pi_B - \Pi_A)\, I \qquad \text{(XLII, 2—9)}$$

Dacă $\Pi_B < \Pi_A$, căldura Peltier este negativă, deci joncţiunea absoarbe căldură. Scăderea entropiei în vecinătatea joncţiunii este compensată în regiunile în care se degajă căldură prin efect Joule.

Dacă se ia în consideraţie şi joncţiunea situată la temperatura $T + \mathrm{d}T$, (fig. XLII—2) în această joncţiune va avea loc o degajare de căldură prin efect Peltier.

Din ecuaţia (XLII, 1—16) rezultă:

$$\eta_B - \eta_A = \frac{\mathrm{d}U_e}{\mathrm{d}t} = \frac{\Pi_B - \Pi_A}{T} = \frac{1}{I}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(XLII, 2—10)}$$

Această expresie reprezintă a doua relaţie a lui Thomson.

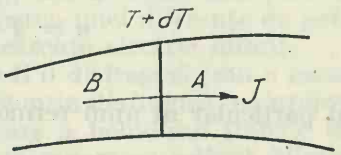


Fig. XLII—2. — Efect Peltier. Joncţiuni la temperaturi diferite.

În tabloul XLII—2 se dau rezultatele experimentale care atestă valabilitatea relaţiei (XLII, 2—10) pentru două tipuri de termocupluri: Cu—Ni şi Fe — constantan.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XLII—2

Verificarea relației lui Thomson pentru termocupluri

Termocuplul	T, K	$\frac{\Pi_{AB}}{T}=\frac{\Pi_B-\Pi_A}{T}$, μV	$\frac{\Delta U_e}{\Delta T}$, μV.K^{-1}
Cu—Ni	273	18,6	20,39
	287	20,2	21,0
	295	20,5	21,4
	302	22,3	21,7
	373	24,4	24,9
Fe—constantan	292	16,7	16,66
	330	16,2	16,14
	373	15,6	15,42
	405	14,9	14,81
	456	13,9	13,74

3. EFECTUL THOMSON

Fie un conductor parcurs de un curent de densitatea J. Conductorul considerat este din punct de vedere termic neomogen, adică există un gradient local de temperatură, astfel că se degajă în conductor o cantitate de căldură, care are expresia :

$$Q_T = \sigma(\boldsymbol{J}\ \mathrm{grad}\ T) \qquad \text{(XLII, 3—1)}$$

unde $\sigma = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \frac{\Pi}{T}$ poartă numele de coeficient Thomson. Din relația (XLII, 3—1) rezultă că Q_T poate fi o cantitate de căldură pozitivă sau negativă.

Dacă se ține seama de relația :

$$\Pi = \eta T \qquad \text{(XLII, 3—2)}$$

atunci $\sigma = \frac{\partial(\eta T)}{\partial T} - \eta = \eta + T\frac{\partial \eta}{\partial T} - \eta$ sau

$$\sigma = T\frac{\partial \eta}{\partial T} \qquad \text{(XLII, 3—3)}$$

Pentru cazul particular al unui termocuplu, $\sigma_A = T\frac{\partial \eta_A}{\partial T}$ și $\sigma_B = T\frac{\partial \eta_B}{\partial T}$ sau

$$\sigma_B - \sigma_A = T\frac{\partial}{\partial T}(\eta_B - \eta_A) = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mathrm{d}U_e}{\mathrm{d}T}\right) \qquad \text{(XLII, 3—4)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Relația (XLII, 3—4) poartă numele de prima relație a lui Thomson și permite să se determine variația cu temperatura a coeficientului $\alpha = \frac{dU_e}{dT}$ denumit coeficient de variație a tensiunii termoelectrice.

Verificarea experimentală a primei relații a lui Thomson s-a făcut cu mare precizie. Astfel, după Zemansky, rezultă datele din tabloul XLII—3 pentru două termocupluri, Cu—Pt și Cu—Fe.

Verificarea celor două relații ale lui Thomson permite să se afirme

TABLOUL XLII—3

Verificarea relației lui Thomson pentru două tipuri de termocupluri

Tipul termocuplului	T, °K	$\sigma_B - \sigma_A$, $\mu V \cdot K^{-2}$	$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{dU_e}{dT}\right)$, $\mu V.K^{-2}$
Cu—Pt	273	0,039	0,036
	293	0,037	0,036
	373	0,030	0,036
Cu—Fe	273	0,020	0,028
	373	0,039	0,033

că cei doi coeficienți fenomenologici L_{12} și L_{21} sînt egali. La o schimbare a sensului lui J sau grad T, căldura Thomson, Q_T, își schimbă semnul. Din această cauză, uneori efectul Thomson este numit reversibil, deși noțiunea aceasta nu are aceeași accepțiune cu cea rezultată din al doilea principiu al termodinamicii. Efectul Thomson este legat de o serie de fenomene ireversibile cum sînt, conductivitatea termică, degajarea de căldură etc.

4. FENOMENE ELECTROCINETICE

Mișcarea relativă a unui lichid față de un solid este însoțită de fenomene electrice care au fost denumite efecte electrocinetice. Aceste fenomene sînt atribuite prezenței unei diferențe de potențial la suprafața de separare a două faze, suprafață la care are loc mișcarea. Potențialul electrocinetic, numit și potențial zeta (ζ), este atribuit unui strat dublu electric la interfața solid-lichid. Prin aplicarea unei diferențe de potențial se produce o deplasare a straturilor încărcate electric diferit.

Dacă faza solidă, care poate fi o diafragmă (sau o masă de capilare) este fixă, lichidul va tinde să curgă prin diafragmă, ca urmare a cîmpului electric aplicat. Direcția de mișcare a lichidului trebuie să depindă de semnul sarcinii pe care o poartă, în raport cu solidul. Mișcarea lichidului prin porii unei diafragme sub influența unei tensiuni electromotoare, constituie fenomenul de electro-endosmoză sau electroosmoză.

Dacă faza solidă constă din particule mici, în suspensie în lichid, deplasarea unui strat încărcat față de celălalt, va consta în acest caz,

din mișcarea particulelor solide din lichid, la aplicarea unui cîmp electric. Fenomenul acesta a fost denumit electroforeză și are aplicații largi în domeniul chimiei coloidale și al sistemelor biologice.

Atît în cazul electroosmozei cît și în cazul electroforezei aplicarea unui cîmp electric provoacă o deplasare relativă a celor două faze. Dacă se provoacă însă mecanic această mișcare, atunci deplasarea celor două straturi încărcate, unul față de celălalt, va determina apariția unei diferențe de potențial între două puncte dispuse în poziții oarecare, în direcția mișcării.

Potențialul acesta a fost denumit potențial de curgere. Fenomenul apariției potențialului de curgere poate fi socotit invers fenomenului de electroosmoză. Analog, se poate considera ca fenomen invers electroforezei, apariția potențialului de sedimentare la căderea particulelor mici prin lichid, sub acțiunea gravitației. În acest caz se constată o diferență de potențial între doi electrozi plasați la diferite înălțimi în fluxul particulelor în cădere.

Dintre fenomenele cinetice definite, se va caracteriza din punct de vedere termodinamic, electroosmoza. Este util să se redea totodată și relația de bază a fenomenelor electrocinetice, prin care se definește potențialul electrocinetic :

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma d}{D} \qquad \text{(XLII, 4—1)}$$

unde D este constanta dielectrică a mediului, d distanța dintre armăturile paralele ale unui condensator cu care s-a asimilat stratul dublu electric de la limita de separare dintre lichidul și solidul care se deplasează unul față de celălalt, iar σ sarcina pe unitatea de suprafață a „armăturii".

Ca urmare a mișcării lichidului prin diafragmă se înregistrează un curent de fluid, J, și implicit diferența de presiune ΔP, între compartimentele sistemului considerat (fig. XLII—3).

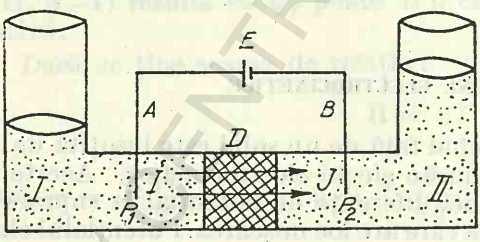


Fig. XLII—3. — Schema de principiu a celulei de studiu a fenomenului de electroosmoză.

Pentru $J = 0$, P este proporțională cu tensiunea electromotoare, E.

Dacă φ_1 și φ_2 sînt potențialele electrice de-o parte și de alta a diafragmei și dacă diferența dintre ele este egală cu unitatea, atunci mărimea $\left(\frac{\Delta P}{\Delta\varphi}\right)_{J=0}$ reprezintă presiunea electroosmotică.

Producția de entropie, p, asociată fenomenului de electroosmoză se poate reda prin expresia :

$$p = \frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{T}\sum_{s=1}^{n} A_s \frac{\mathrm{d}n_s}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(XLII, 4—2)}$$

în care afinitatea proprie efectului, este formulată în funcţie de potenţialele chimice ale componenţilor s din cele două compartimente I şi II ale sistemului :

$$A_s = \mu_s^{I} - \mu_s^{II} + z_s \mathcal{F}(\varphi^{I} - \varphi^{II}) \qquad \text{(XLII, 4—3)}$$

z_s reprezintă valenţa componentului s, iar $\mathcal{F}$ este constanta lui Faraday. Celelalte mărimi au semnificaţiile cunoscute, de mai sus.

$$\mu_s^{I} - \mu_s^{II} = \Delta\mu$$

Volumul molar specific al componentului s poate fi redat în forma :

$$v_s = \frac{\Delta\mu_s}{\Delta P} \qquad \text{(XLII, 4—4)}$$

Astfel producţia de entropie se exprimă prin următoarea ecuaţie :

$$p = -\frac{1}{T}\sum_{s=1}^{n} \Delta\mu_s \frac{dn_s}{dt} - \frac{1}{T}\mathcal{F}\Delta\varphi \sum_{s=1}^{n} z_s \frac{dn_s}{dt} \qquad \text{(XLII, 4—5)}$$

Sarcina transportată în cursul fenomenului este :

$$q = \sum_{s=1}^{n} \mathcal{F} z_s n_s \qquad \text{(XLII, 4—6)}$$

iar curentul electric apărut în sistem este :

$$I = -\frac{dq}{dt} = -\sum_{s=1}^{n} \mathcal{F} z_s \frac{dn_s}{dt} \qquad \text{(XLII, 4—7)}$$

Avînd în vedere ecuaţiile

$$\sum_{s=1}^{n} \Delta\mu_s \frac{dn_s}{dt} = \Delta P \sum_{s=1}^{n} v_s \frac{dn_s}{dt} \qquad \text{(XLII, 4—8)}$$

rezultă fluxul de fluid transportat în unitatea de timp

$$J = -\sum_{s=1}^{n} v_s \frac{dn_s}{dt} \qquad \text{(XLII, 4—9)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În virtutea acestor considerații producția de entropie poate fi redată după cum urmează:

$$p = \frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} = \frac{J}{T}\Delta P + \frac{I\Delta\varphi}{T} \qquad \text{(XLII, 4—10)}$$

Relațiile liniare dintre fluxurile I și J și forțele termodinamice,

$$X_I = \frac{\Delta\varphi}{T} \text{ și } X_J = \frac{\Delta P}{T}, \qquad \text{(XLII, 4—11)}$$

iau forma:

$$I = L_{11}\frac{\Delta\varphi}{T} + L_{12}\frac{\Delta P}{T} \qquad \text{(XLII, 4—12)}$$

$$J = L_{21}\frac{\Delta\varphi}{T} + L_{22}\frac{\Delta P}{T} \qquad \text{(XLII, 4—13)}$$

În cele ce urmează se ia în considerare simetria coeficienților Onsager

$$L_{12} = L_{21} \qquad \text{(XLII, 4—14)}$$

Analizînd ecuațiile (XLII, 4—12) și (XLII, 4—13) în diferite condiții, se va demonstra posibilitatea corelării lor cu coeficienții fenomenologici, testîndu-le totodată cu ajutorul unor date experimentale. Astfel, pentru $\Delta P = 0$ și $\Delta\varphi \neq 0$ rezultă:

$$\left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta P=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \qquad \text{(XLII, 4—15)}$$

Dacă $\Delta P = 1$ și curentul electric este nul, se formulează potențialul de curgere în funcție de coeficienții Onsager:

$$\left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta P}\right)_{I=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \qquad \text{(XLII, 4—16)}$$

Din ultimele două ecuații rezultă relația lui Saxen:

$$\left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta P=0} = -\left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta P}\right)_{I=0} \qquad \text{(XLII, 4—17)}$$

Această ecuație este verificată experimental foarte bine, confirmîndu-se astfel simetria coeficienților fenomenologici (ec. (XLII, 4—14)), luată în considerare la stabilirea ultimei relații.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă $J = 0$, se obține din ecuația (XLII, 4—13), presiunea electro-osmotică în forma :

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta \varphi}\right)_{J=0} = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \qquad \text{(XLII, 4—18)}$$

Curentul de curgere este :

$$\left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta\varphi=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} \qquad \text{(XLII, 4—19)}$$

Datele experimentale înscrise în tabloul XLII—4 verifică simetria coeficienților Onsager.

TABLOUL XLII—4

Verificarea simetriei coeficienților lui Onsager în soluții apoase de electrolit

Soluții apoase de electrolit	$-\frac{1}{\left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta\varphi=0}} = -\frac{L_{11}}{L_{21}}$	$\frac{1}{\left(\frac{\Delta P}{\Delta\varphi}\right)_{J=0}} = -\frac{L_{11}}{L_{12}}$	$-\left(\frac{\Delta P}{\Delta\varphi}\right)_{J=0} \Big/ \left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta\varphi=0} = \frac{L_{12}}{L_{21}}$
1% $ZnSO_4$	0,350	0,338	1,04
	0,342	0,350	0,98
1% $CuSO_4$	0,392	0,380	1,03
	0,385	0,389	0,99
	0,378	0,387	0,95
2% $CuSO_4$	0,233	0,237	0,98
1% $CdSO_4$	0,611	0,109	1,04
1% $CdSO_4$	0,532	0,567	0,94
	0,116	0,115	1,01

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XLIII

NOȚIUNI DE TERMODINAMICĂ NELINIARĂ

1. RELAȚII ÎNTRE FLUXURI ȘI FORȚE TERMODINAMICE. SURSA DE ENTROPIE

În capitolele precedente s-au caracterizat procese ireversibile, în ipoteza existenței unor relații liniare între fluxurile și forțele termodinamice. Această ipoteză este suficientă pentru studiul multor fenomene ca : fenomenele de transport, efectele electrocinetice, dar este insuficientă pentru studiul sistemelor chimice, în stări de neechilibru. În tratarea proceselor termodinamice neliniare, fluxurile termodinamice sînt privite ca funcții neliniare de forțele termodinamice, adică :

$$J_i = J_i(X_1, X_2, \ldots, X_n) \qquad \text{(XLIII, 1—1)}$$

În termodinamica neliniară, se introduce sub formă de postulat, expresia generală a sursei de entropie, redată de ecuația :

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} J_i X_i \qquad \text{(XLIII, 1—2)}$$

Dependențele (XLIII, 1—1) nu sînt în general cunoscute și trebuie determinate pe cale experimentală, ceea ce implică dificultăți mari în studiul proceselor termodinamice neliniare și în particular al proceselor biologice. În astfel de procese intervin variații ale energiei libere Gibbs, de ordinul a 1—2 kcal/mol, în timp ce în studiul proceselor cuprinse de termodinamica ireversibilă liniară, intervin variații ale energiei libere de circa 0,2 kcal/mol [1].

Termodinamica neliniară se aplică la caracterizarea comportării sistemelor în vecinătatea stărilor staționare de neechilibru.

Dacă se consideră o celulă de difuzie avînd concentrațiile sistemului date la cele două capete, dar diferite, atunci sistemul evoluează spre o stare staționară de neechilibru, caracterizată prin valoarea minimă a producției de entropie $p_{\min} = \left(\frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t}\right)_{\min} > 0$, unde : $p = \int_V \sigma \, \mathrm{d}V$, iar $\sigma = \sum_{i=1}^{n} J_i X_i$ și $\mathrm{d}\sigma = \mathrm{đ}\sigma_J + \mathrm{đ}\sigma_X$;

unde
$$\mathrm{đ}\sigma_J = \sum_{i=1}^{n} X_i \mathrm{d}J_i \text{ și } \mathrm{đ}\sigma_X = \sum_{i=1}^{n} \mathrm{d}X_i J_i, \qquad \text{(XLIII, 1—3)}$$

$\mathrm{đ}\sigma_J$ și $\mathrm{đ}\sigma_X$ nefiind diferențiale totale exacte.

---

[1] A. B. Rubin, „Termodinamika biologhiceskih proțesov", Izdat. Moskovskovo Universiteta, 1976.

Variația în timp a producției de entropie este:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{d_X p}{dt} + \frac{d_J p}{dt}$$

unde

$$\frac{d_X p}{dt} = \int_V \left(\sum_{i=1}^{n} J_i d_t X_i \right) dV ; \quad \frac{d_J p}{dt} = \int_V \left(\sum_{i=1}^{n} X_i d_t J_i \right) dV$$

unde s-a notat (XLIII, 1—4)

$$d_t X_i = \frac{dX_i}{dt} ; \; d_t J_i = \frac{dJ_i}{dt}$$

Pentru cazul sistemelor liniare

$$\frac{d_X p}{dt} = \frac{d_J p}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dp}{dt} \qquad \text{(XLIII, 1—5)}$$

iar pentru cele neliniare Glansdorff și Prigogine[1,2,3] au arătat că

$$\frac{d_X p}{dt} \leqslant 0 \qquad \text{(XLIII, 1—6)}$$

Egalitatea (XLIII, 1—5) rezultă imediat dacă se ține seama de relațiile dintre fluxurile și forțele termodinamice:

$$J_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_k ; \; d\sigma_X = \sum_{i=1}^{n} J_i dX_i = \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_k dX_i =$$

$$= \sum_{k=1}^{n} X_k \sum_{i=1}^{n} L_{ik} dX_i = \sum_{k=1}^{n} X_k d \left(\sum_{i=1}^{n} L_{ik} X_i \right) = \sum_{k=1}^{n} X_k dJ_k = d\sigma_J$$

Rezultă:

$$d\sigma_X = d\sigma_J = \frac{d\sigma}{2} \qquad \text{(XLIII, 1—7)}$$

și de asemenea $\dfrac{d_X p}{dt} = \dfrac{d_J p}{dt} = \dfrac{1}{2} \dfrac{dp}{dt}$

Relația (XLIII, 1—6) are valabilitate generală și poate fi aplicată și sistemelor care se găsesc departe de echilibru, așa cum au arătat Glansdorff și Prigogine. Pentru cazul particular al sistemelor liniare rezultă și

$$\frac{dp}{dt} \leqslant 0 \qquad \text{(XLIII, 1—8)}$$

---

[1] GLANSDORFF, I. PRIGOGINE, „Thermodynamic Theory of Structure Stability and fluctuations".

[2] GLANSDORFF, I. PRIGOGINE, *Physica*, **20**, 773 (1954).

[3] GLANSDORFF, *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg.*, **42**, 628(1958).

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Semnul de egalitate din relația (XLIII, 1—8) corespunde stărilor staționare.

$$\left(\frac{\mathrm{d}_X p}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{st}} = \int_V \sum_{i=1}^{n} (J_i)_{\mathrm{st}} \mathrm{d}_t X_i \, \mathrm{d}V \qquad \text{(XLIII, 1—9)}$$

Condițiile termodinamice ale stabilității stărilor staționare de neechilibru au fost obiectul lucrărilor lui Prigogine și colaboratori. Termodinamica neliniară elaborată în ultimele două decenii a impus stabilirea unor metode variaționale de calcul, pornind de la anumite funcționale convenabil alese, care satisfac ecuațiile lui Euler. Pentru a deduce condițiile de stabilitate ale sistemelor termodinamice departe de echilibru, se vor stabili mai tîrziu, condițiile de stabilitate termodinamică pentru sistemele deschise.

Pentru astfel de sisteme, încă Le Châtellier și Brown au formulat principiul potrivit căruia un sistem chimic la echilibru, care își modifică starea sub acțiunea unor perturbații externe, tinde să revină spontan în starea inițială, la încetarea acțiunii perturbatoare.

Această modificare are loc în sens invers perturbației adică parametrii externi au o variație inversă față de cea determinată prin acțiunea externă.

Se va considera cazul în care are loc o singură reacție chimică, pentru care afinitatea $A(T, A_i, \lambda)$ este funcție de forțele generalizate A_i, temperatura T și gradul de avansare al reacției λ.

Dacă se presupun A_i și T constante, atunci:

$$\frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} = \frac{A}{T}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t} = \frac{A}{T}\lambda \qquad \text{(XLIII, 1—10)}$$

unde $A = -\sum_{i=1}^{n} \nu_i \mu_i$. Notînd cu λ_e valoarea de echilibru a acestui parametru pentru care este îndeplinită condiția $A(\lambda_e, T, A_i) = 0$, în vecinătatea echilibrului se poate scrie:

$$A(\lambda, T, A_i) = A(\lambda_e, T, A_i) + \frac{(\lambda - \lambda_e)}{1!}\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_{(T,A_i)} +$$

$$+ \left(\frac{\lambda - \lambda_e}{2!}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \lambda^2}\right)_{(T,A_i)} + \cdots + \frac{(\lambda - \lambda_e)^n}{n!}\left(\frac{\partial^n A}{\partial \lambda^n}\right)_{(T,A_i)} + \cdots$$

(XLIII, 1—11)

și deci: $\int_{S_{i_i}}^{S_{i_f}} \mathrm{d}S_i = S_{i_f} - S_{i_i} = \Delta S_i = \frac{1}{T} \sum \frac{1}{n!}\left(\frac{\partial^n A}{\partial \lambda^n}\right)_{(T,A_i)} \int_{\lambda_e}^{\lambda} (\lambda - \lambda_e)^n \mathrm{d}\lambda =$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{\partial^n A}{\partial \lambda^n}\right)_{(T,A_i)} \frac{(\lambda - \lambda_e)^{n+1}}{(n+1)} \qquad \text{(XLIII, 1—12)}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Pentru valori ale lui λ apropiate de valoarea echilibrului

$$\Delta S_i \simeq \left[A + \frac{(\lambda - \lambda_e)^2}{2!} \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{T, A_i} \right] \frac{1}{T} \qquad \text{(XLIII, 1—13)}$$

sau

$$\Delta S_i = \frac{1}{T} \frac{(\lambda - \lambda_e)^2}{2!} \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)$$

Deoarece atît pentru $\lambda > \lambda_e$ cît și pentru $\lambda < \lambda_e$, $\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{\lambda = \lambda_e} < 0$, urmează că variația de entropie este negativă, $S_{i\,\text{final}} < S_{i\,\text{inițial}}$.

Dacă procesul ar decurge ireversibil, atunci ar rezulta că $\Delta_i S > 0$ ceea ce arată că sistemul nu mai evoluează spre starea de echilibru, acea stare de echilibru fiind instabilă.

În termodinamica proceselor reversibile se formulează expresia diferențială a energiei libere Gibbs

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{n} a_i \mathrm{d}A_i - A\,\mathrm{d}\lambda \qquad \text{(XLIII, 1—14)}$$

ca fiind aplicabilă și proceselor ireversibile în care are loc o reacție chimică. Din (XLIII, 1—14) avem, $A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{(T, A_i)}$.

Deoarece energia liberă la echilibrul chimic este minimă, rezultă condițiile:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{\lambda = \lambda_e} = 0\,; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda = \lambda_e} > 0 \qquad \text{(XLIII, 1—15)}$$

Din condiția a doua rezultă:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{\lambda = \lambda_e} < 0, \qquad \text{(XLIII, 1—16)}$$

condiția de minim a entalpiei libere fiind compatibilă cu relația (XLIII, 1—16).

Pentru cazul general al unui sistem în care evoluează r reacții chimice, entalpia liberă are forma $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{r} a_i \mathrm{d}A_i + \sum_{k=1}^{r} - A_k \mathrm{d}\lambda_k$, unde

$$A_k = -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda_k} \right)_{(T, A_i)} \qquad \text{(XLIII, 1—17)}$$

Urmează că la echilibrul termodinamic, $A_1(\lambda_{1e}) = A_2(\lambda_{2e}) = A_3(\lambda_{3e}) = \ldots = A_r(\lambda_{re}) = 0$, unde $\lambda_{1e}, \lambda_{2e}, \ldots, \lambda_{re}$ sînt gradele de avansare ale celor r reacții la echilibru. Evident, dacă reacțiile nu sînt independente, în general

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$A_k = A_k(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_r)$ cu restricţia ce decurge din

$$\frac{\partial A_i}{\partial \lambda_j} = \frac{\partial A_j}{\partial \lambda_i} = -\frac{\partial^2 G}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j}, \qquad \text{(XLIII, 1—18)}$$

$$\frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} = \sum_{k=1}^{r} \frac{A_k}{T} \frac{\mathrm{d}\lambda_k}{\mathrm{d}t},$$

sau dacă se consideră dezvoltarea în serie Taylor a afinităţilor, în vecinătatea stării de echilibru, rezultă:

$$A_k(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_r) = A_k(\lambda_{1e}, \lambda_{2e}, \ldots, \lambda_{re}) + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial A_k}{\partial \lambda_j}\right)_{(T, A_{ij})} (\lambda_j - \lambda_{je}) + \qquad \text{(XLIII, 1—19)}$$

$$+ \frac{1}{\lambda_j} \sum_{j=1}^{r} \sum_{s=1}^{r} \frac{\partial^2 A_k}{\partial \lambda_i \partial \lambda_s} (\lambda_j - \lambda_{je})(\lambda_s - \lambda_{se}) + \ldots$$

În vecinătatea echilibrului, neglijînd termenii din a doua paranteză şi înlocuind în expresia variaţiei de entropie, se stabileşte:

$$\mathrm{d}_i S = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{r} \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial A_k}{\partial \lambda_j}\right)_{(T, A_i)} (\lambda_j - \lambda_{je})\, \mathrm{d}\lambda_k, \qquad \text{(XLIII, 1—20)}$$

sau, între cele două stări:

$$\int_{S_{i\,\text{iniţial}}}^{S_{i\,\text{final la echilibru}}} = S_{i\,\text{final}} - S_{i\,\text{iniţial}} = \Delta S_i =$$

$$= \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{r} \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial A_k}{\partial \lambda_j}\right)_{(T, A_i)} \int_{\lambda_{ke}}^{\lambda_k} (\lambda_j - \lambda_{je})\, \mathrm{d}\lambda_k \text{ şi cum}$$

$$\int_{\lambda_{ke}}^{\lambda_k} (\lambda_j - \lambda_{je})\, \mathrm{d}\lambda_k = \begin{cases} (\lambda_j - \lambda_{je})\,(\lambda_k - \lambda_{ke}) & k \neq j \\ \left(\dfrac{(\lambda_k - \lambda_{ke})}{2}\right)^2 & k = j \end{cases}$$

$$\Delta S_i = \frac{1}{2T} \sum_{k=1}^{r} \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial A_k}{\partial \lambda_j}\right)(\lambda_j - \lambda_{je})(\lambda_k - \lambda_{ke}) \qquad \text{(XLIII, 1—21)}$$

Se notează $a_{kj} = \dfrac{\partial A_k}{\partial a_j}$ şi $\lambda_j - \lambda_{je} = \zeta_j$; $(j = 1, 2, \ldots, r)$

Forma pătratică,

$$f(\zeta_1, \zeta_2, \ldots, \zeta_n) = \sum_{j=1}^{r} \sum_{k=1}^{r} a_{kj} \zeta_k \zeta_j, \qquad \text{(XLIII, 1—22)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru un proces stabil din punct de vedere termodinamic, trebuie să fie negativă, adică $f < 0$. Acest lucru se realizează cînd:

$$\Delta_1 = a_{kk} < 0; \quad (k = 1, 2, \ldots, r);$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \geqslant 0; \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \leqslant 0 \quad \text{(XLIII, 1—23)}$$

Pentru cazul a trei reacții chimice, dacă se ține seama de simetria coeficienților a_{kj}, condițiile de stabilitate se scriu în forma:

$$\frac{\partial A_1}{\partial \lambda_1} < 0; \quad \frac{\partial A_2}{\partial \lambda_2} < 0; \frac{\partial A_3}{\partial \lambda_3} < 0; \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial A_1}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial A_1}{\partial \lambda_2} \\ \frac{\partial A_2}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial A_2}{\partial \lambda_2} \end{vmatrix} \geqslant 0;$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial A_1}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial A_1}{\partial \lambda_2} & \frac{\partial A_1}{\partial \lambda_3} \\ \frac{\partial A_2}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial A_2}{\partial \lambda_2} & \frac{\partial A_2}{\partial \lambda_3} \\ \frac{\partial A_3}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial A_3}{\partial \lambda_2} & \frac{\partial A_3}{\partial \lambda_3} \end{vmatrix} \leqslant 0 \qquad \text{(XLIII, 1—24)}$$

Dacă condițiile (XLIII, 1—24) nu sînt îndeplinite, sistemul nu revine, la încetarea perturbației, în starea de echilibru, avînd o evoluție ireversibilă.

Prigogine și Mel [1] au studiat, pe lîngă stabilitatea cinetică a reacțiilor chimice, stabilitatea bazată pe criterii algebrice și stabilitatea termodinamică a stărilor staționare, în vecinătatea echilibrului.

Condiția de stabilitate termodinamică este suficientă pentru a asigura stabilitatea cinetică a unui sistem de reacții chimice în vecinătatea unei stări de echilibru. Înainte de a trece la studiul stabilității termodinamice a sistemelor departe de starea de echilibru, se va analiza stabilitatea stării staționare a două reacții chimice. Sistemul fiind deschis, are loc un schimb nemijlocit de materie cu mediul exterior, care modifică afinitatea chimică a celor două reacții:

Fie $$A_1 = A_2(n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots, n_N, T, P) \qquad \text{(XLIII, 1—25)}$$

$$A_2 = A_2(n_1, n_2, \ldots, \eta_k, \ldots, \eta_N, T, P) \qquad \text{(XLIII, 1—26)}$$

afinitățile celor două reacții; $n_1, n_2, \ldots, n_N$ reprezintă numărul de moli. Deoarece sistemul este în contact cu mediul extern, adică modificarea

[1] I. Prigogine, A. C. Mel, „Sur la stabilité thermodynamique", Bull. Soc. Chim. Belges, Tome XL, 1954.

numărului de moli ai componentului k se datorește atît desfășurării proceselor interne, $\mathrm{d}_i n_k$, cît și aportului din mediul extern, $\mathrm{d}_e n_k$, conform relației producției de entropie

$$p = L_{11}\frac{A_1^2}{T^2} + 2L_{12}\frac{A_1}{T_1}\frac{A_2}{T_2} + L_{22}\frac{A_2^2}{T^2} > 0 \qquad \text{(XLIII, 1–27)}$$

$$V_1 = \frac{\mathrm{d}\lambda_1}{\mathrm{d}t} = L_{11}\frac{A_1}{T} + L_{12}\frac{A_2}{T} \qquad \text{(XLIII, 1–28)}$$

$$V_2 = \frac{\mathrm{d}\lambda_2}{\mathrm{d}t} = L_{21}\frac{A_1}{T} + L_{22}\frac{A_2}{T} \qquad \text{(XLIII, 1–29)}$$

Dacă T și P sînt constante atunci,

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \frac{2L_{11}}{T^2}A_1\frac{\mathrm{d}A_1}{\mathrm{d}t} + \frac{2L_{12}}{T^2}\left(A_1\frac{\mathrm{d}A_2}{\mathrm{d}t} + A_2\frac{\mathrm{d}A_1}{\mathrm{d}t}\right) + \frac{2L_{22}}{T^2}A_2\frac{\mathrm{d}A_2}{\mathrm{d}t} =$$

$$= \frac{2}{T}\left(V_1\frac{\mathrm{d}A_1}{\mathrm{d}t} + V_2\frac{\mathrm{d}A_2}{\mathrm{d}t}\right) \qquad \text{(XLIII, 1–30)}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \frac{2}{T}\left[V_1\left(\frac{\mathrm{d}A_1}{\mathrm{d}t}\right)_i + V_2\left(\frac{\mathrm{d}A_2}{\mathrm{d}t}\right)_i\right] + \frac{2}{T}\left[V_1\left(\frac{\mathrm{d}A_1}{\mathrm{d}t}\right)_e + V_2\left(\frac{\mathrm{d}A_2}{\mathrm{d}t}\right)_e\right] \qquad \text{(XLIII, 1–31)}$$

indicii i, respectiv e, se referă la modificări datorate proceselor interne, respectiv externe.

$$\left(\frac{\mathrm{d}A_1}{\mathrm{d}t}\right)_i = \frac{\mathrm{d}A_1}{\mathrm{d}\lambda_1}\frac{\mathrm{d}\lambda_1}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial A_2}{\partial\lambda_2}\frac{\mathrm{d}\lambda_2}{\mathrm{d}t} = V_1\frac{\partial A_1}{\partial\lambda_1} + V_2\frac{\partial A_2}{\partial\lambda_2} \qquad \text{(XLIII, 1–32)}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}A_2}{\mathrm{d}t}\right)_i = \frac{\partial A_2}{\partial\lambda_1}\frac{\mathrm{d}\lambda_1}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial A_2}{\partial\lambda_2}\frac{\mathrm{d}\lambda_2}{\mathrm{d}t} = V_1\frac{\partial A_2}{\partial\lambda_1} + V_2\frac{\partial A_2}{\partial\lambda_2} \qquad \text{(XLIII, 1–33)}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}A_1}{\mathrm{d}t}\right)_e = \sum_{k=1}^{N}\frac{\partial A_1}{\partial n_k}\frac{\mathrm{d}_e n_k}{\mathrm{d}t}; \quad \frac{\mathrm{d}A_2}{\mathrm{d}t} = \sum_{k=1}^{N}\frac{\partial A_2}{\partial n_k}\frac{\mathrm{d}_e n_k}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(XLIII, 1–34)}$$

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{T}\left[V_1^2\frac{\partial A_1}{\partial\lambda_1} + 2V_1V_2\frac{\partial A_1}{\partial\lambda_2} + V_2^2\frac{\partial A_2}{\partial\lambda_2}\right] +$$

$$+ \frac{1}{T}\sum_{k=1}^{N}\left(V_1\frac{\partial A_1}{\partial n_k} + V_2\frac{\partial A_2}{\partial n_k}\right)\frac{\mathrm{d}_e n_k}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}_i p}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}_e p}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(XLIII, 1–35)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul în care sistemul este închis, $\frac{\mathrm{d}_e p}{\mathrm{d}t} = 0$ și $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}_i p}{\mathrm{d}t} < 0$; sistemul evoluează ireversibil spre starea staționară stabilă, ca urmare a proceselor spontane.

Dacă sistemul se află în stare staționară, el nu poate trece spontan din această stare numai pe baza proceselor care au loc în sistemul închis, dacă însă, ca urmare a unei fluctuații, se îndepărtează puțin de la această stare, atunci au loc astfel de procese interne încît sistemul revine în starea staționară.

Condiția generală a stabilității stărilor staționare este :

$$\mathrm{d}p > 0 \qquad \text{(XLIII, 1—36)}$$

Condiția de mai sus permite să se analizeze principiul lui Le Châtellier pentru stările staționare, în care sursa de entropie, p este minimă.

Se consideră o reacție chimică și se notează cu n_i numerele de moli în stare staționară.

$$p_{st} = p_{min} = \frac{vA}{T} \qquad \text{(XLIII, 1—37)}$$

unde v este viteza de reacție iar A afinitatea chimică, funcție de numerele de moli, T și P, este dată de $A = A(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_N)$. Se presupune că are loc o perturbație care conduce la modificarea lui $n_i \to n_i + \delta n_i$. Ca urmare a acestui fapt, se va modifica și afinitatea, $A \to A + \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right) \delta n_i$. În noua stare, viteza reacției rămînînd aproape nemodificată, se va putea scrie : $p_i' = \frac{v\left(A + \frac{\partial A}{\partial n_i}\delta n_i\right)}{T}$ de unde

$$\mathrm{d}p = p - p_{min} = \frac{v\frac{\partial A}{\partial n_i}\delta n_i}{T} = \frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t}\frac{\partial A}{\partial n_i}\delta n_i =$$

$$= \frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}\frac{1}{\nu_i}\frac{\partial A}{\partial n_i}\delta n_i\,; \quad \frac{\partial A}{\partial n_i} = \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}\lambda}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}n_i} = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}\lambda}$$

(XLIII, 1—38)

Deoarece $\mathrm{d}p = \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}\delta n_i \frac{1}{T\nu_i^2}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}\lambda} > 0$ rezultă $\frac{1}{T\nu_i^2}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}\lambda} < 0$; $\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}\delta n_i < 0$

(XLIII, 1—39)

Relația (XLIII, 1—39) arată că au loc simultan condițiile :

$$\begin{array}{cccc} \delta n_i > 0 & & \delta n_i < 0 & \\ \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} < 0 & \text{sau} & \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} > 0 & \end{array} \qquad \text{(XLIII, 1—40)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Relaţiile (XLIII, 1—40) arată că dacă are loc o creştere sau scădere a concentraţiei, n_i din starea staţionară, apar în sistem procese care duc la o scădere, respectiv o creştere a concentraţiei, astfel că sistemul să fie readus în starea staţionară iniţială în care producţia de entropie are valoare minimă.

STABILITATEA STĂRILOR STAŢIONARE DEPARTE DE ECHILIBRU

În caracterizarea stărilor staţionare şi a stabilităţii lor, cînd sistemul termodinamic se află departe de echilibru, precum şi în sistemele deschise, variaţia de entropie nu mai poate fi redată prin suma a doi termeni independenţi d_iS şi d_eS ci ea are o valoare dS. Variaţia entalpiei libere

$$dG = -S\,dT + VdP + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i$$

are valabilitate generală şi de aici decurge că potenţialele termodinamice au aceleaşi expresii analitice ca în starea staţionară. Pentru a asigura condiţia de stabilitate a stării staţionare caracterizate prin $A(\lambda) \neq 0$, trebuie ca totdeauna afinitatea să fie o funcţie descrescătoare de gradul de avansare al reacţiei.

Dacă se consideră relaţia funcţională $S = S(E, V, n_1, n_2, \ldots, n_N)$, unde ($E$, V, n_i sînt energia internă, volumul şi corespunzător numărul de moli ai componentului i), entropia satisface inegalitatea termodinamică :

$$S(E + \Delta E, V + \Delta V, n_1 + dn_1, n_2 + dn_2, \ldots, n_N + dn_N) <$$
$$< S(E, V, n_1, n_2 \ldots, n_N) + \frac{\partial S}{\partial E}\Delta E + \frac{\partial S}{\partial V}\Delta V + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial S}{\partial n_i}\Delta n_i \qquad \text{(XLIII, 1—41)}$$

Din această inegalitate, care este valabilă şi pentru procesele ireversibile, se poate deduce o condiţie de stabilitate termodinamică în vecinătatea stării staţionare. Se va arăta că această condiţie este adevărată şi departe de echilibru. Dacă se dezvoltă în serie Taylor expresia de mai sus, reţinînd numai termenii care conţin derivate parţiale de ordin cel mult doi, se obţine :

$$S(E + \Delta E, V + \Delta V, n_1 + dn_1, n_2 + dn_2, \ldots, n_N + dn_N) =$$
$$= S(E, V, n_1, n_2, \ldots, n_N) + \frac{\partial S}{\partial E}\Delta E + \frac{\partial S}{\partial V}\Delta V + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial S}{\partial n_i}\Delta n_i +$$
$$+ \frac{1}{2!}\left[\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}(\Delta E)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}(\Delta V)^2 + 2\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\Delta V \Delta E + \right.$$
$$\left. + 2\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial n_i}\Delta E \Delta n_i + 2\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial n_i}\Delta V \Delta n_i + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{\partial^2 S}{\partial n_i \partial n_j}\Delta n_i \Delta n_j\right] \qquad \text{(XLIII, 1—42)}$$

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ

Se notează : $S(E, V, n_1, n_2, \ldots, n_N) = S_{st}$

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial E}\Delta E + \frac{\partial S}{\partial V}\Delta V + \sum_{i=1}^{N}\frac{\partial S}{\partial n_i}\Delta n_i$$

$$\delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}(\Delta E)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}(\Delta V)^2 + \frac{2\partial^2 S}{\partial E \partial V}\Delta E \Delta V + 2\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial n_i}\Delta E \Delta n_i +$$

$$+ 2\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial n_i}\Delta V \Delta n_i + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{\partial^2 S}{\partial n_i \partial n_j}\Delta n_i \Delta n_j$$

$$S(E + \Delta E, V + \Delta V, n_1 + \Delta n_1, \ldots, n_N + \Delta n_N) = S_{st} + \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S.$$

Condiția (XLIII, 1—41) se scrie $\delta_{st} + \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S < S_{st} + \delta S$ sau

$$\delta^2 S < 0 \qquad \text{(XLIII, 1—43)}$$

Această condiție este valabilă în imediata vecinătate a stării staționare. Deoarece mărimile de stare sînt variabile în timp, rezultă că și $\delta^2 S$ este o funcție variabilă în timp. Sensul în care trebuie să evolueze în timp $\delta^2 S$, care este o formă pătratică, astfel încît sistemul, oricît de departe ar fi de starea staționară să revină spre această stare, este asigurat de teorema lui Liapunov [1].

Se consideră o stare staționară, caracterizată prin valorile variabilelor de stare E, V, A_i, T care, pentru uniformitate, se vor nota prin $x_{10}, x_{20}, \ldots, x_{p0}$, sau prin variabila vectorială x_0 și se ia în considerare o stare caracterizată prin variabila de stare $x(t)$. Starea staționară este stabilă, dacă $\lim_{t\to\infty} || x(t) - x_0 || = 0$ adică punctul P se apropie în spațiul stărilor (reprezentat ca fiind spațiul tridimensional) de P_0. Prin $|| x(t) - x_0 ||$ se înțelege norma euclidiană *) a variabilei vectoriale. Fără a cunoaște soluțiile ecuațiilor care descriu evoluția lui x în timp, se poate analiza stabilitatea prin metoda lui Liapunov. Se numește funcție Liapunov, $V(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ sau $V(x)$ **) o funcție vectorială care satisface condițiile : $V(x)$ și derivatele sale parțiale $\frac{\partial V}{\partial x_i}$ există și sînt continue :

$$V(0) = 0$$

$$V(x) > 0 \text{ pentru } x \neq 0 \qquad \text{(XLIII, 1—44)}$$

$$\frac{dV}{dt} = W(x) \leqslant 0 \text{ pentru } x \neq 0$$

---

[1] LIAPUNOV, „Problème génerale de la stabilité du mouvement", Annales de la Faculté de Toulouse, 1907, 2-serie t—IX, p. 403.

*) $||x(t) - x_0|| = \sqrt{(x_1(t) - x_{10}(t))^2 + (x_2(t) - x_{20}(t))^2 + \ldots (x_n(t) - x_{n0}(t))^2}$

**) Pentru prescurtare se notează prin $V(X)$ funcția de variabilă vectorială.

Dacă ultima condiție este strict satisfăcută, $\frac{dV}{dt} < 0$, sistemul este asimptotic stabil.

Condițiile stabilității termodinamice a stărilor de echilibru rezultă îndată deoarece dacă se iau ca variabile de stare, ΔE, ΔV, Δn_i adică abaterile de la valorile din starea staționară, rezultă că în starea staționară $x_0 = 0$, iar funcția Liapunov $V(x) = -\delta^2 S$. Așa cum rezultă din (XLIII, 1—44) $V(0) = 0$ și $V(x) > 0$, pentru $x \neq 0$. De asemenea, $V(x)$ are derivate parțiale continue. Ultima condiție de stabilitate se va scrie,

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{d(\delta^2 S)}{dt} \leqslant 0 \text{ sau } \frac{d}{dt}(\delta^2 S) \geqslant 0 \quad \text{(XLIII, 1—45)}$$

Condiția, $\delta^2 S < 0$ reprezintă condiția necesară a stabilității stării staționare, iar $\frac{d}{dt}(\delta^2 S) \geqslant 0$ reprezintă condiția suficientă ce rezultă de aici.

Se vor examina cîteva cazuri particulare de stabilitate termodinamică și anume stabilitatea termică, stabilitatea mecanică și cea chimică.

Stabilitate termică

$$\text{În cazul } S = S(E);\ \delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}(\Delta E)^2 < 0 \quad \text{(XLIII, 1—46)}$$

$$\text{și cum } \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T};\ \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{T^2}\frac{1}{\frac{\partial E}{\partial T}} = -\frac{1}{T^2 C_V} \quad \text{(XLIII, 1—47)}$$

$$\delta^2 S = -\frac{1}{T^2 C_V}(\Delta E)^2 < 0$$

de unde rezultă condiția de stabilitate termică

$$C_V > 0 \quad \text{(XLIII, 1—48)}$$

Stabilitate mecanică

$$\delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}(\Delta V)^2 \quad \text{și cum}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T};\quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{T}\frac{\partial P}{\partial V} \quad \text{condiția de mai sus}$$

devine

$$\frac{1}{T}(\Delta V)^2 \frac{\partial P}{\partial V} < 0 \quad \text{(XLIII, 1—49)}$$

sau

$$\frac{\partial P}{\partial V} < 0 \quad \text{(XLIII, 1—50)}$$

Relația (XLIII, 1—50) reprezintă condiția de stabilitate mecanică.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Stabilitate chimică

În cazul în care au loc numai reacții chimice

$$\delta^2 S = 2 \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{\delta^2 S}{\partial n_i \partial n_j} \Delta n_i \Delta n_j \qquad \text{(XLIII, 1—51)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{(V,\,E)} = -\frac{\mu_i}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_j}\right)_{(V,\,E)} = -\frac{\mu_j}{T} \qquad \text{(XLIII, 1—52)}$$

și de aici decurge:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} = \mu_{ij} = \mu_{ji}; \quad \delta^2 S = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \mu_{ij} \Delta n_i \Delta n_j \qquad \text{(XLIII,1—53)}$$

$n_1, n_2, \ldots, n_N$ sînt numerele de moli ale celor N componenți care participă la cele r reacții chimice. Suma de mai sus se referă la variațiile totale ale numerelor de moli pentru cele r reacții. Dacă se notează $(\Delta n_i)_k$, variația numărului de moli în reacția de ordinul k, $(k = 1, 2, \ldots, r)$ atunci se poate scrie:

$$\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \mu_{ij} \Delta n_i \Delta n_j = \sum_{k=1}^{r} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \mu_{ij} (\Delta n_i)_k (\Delta n_j)_k \qquad \text{(XLIII, 1—54)}$$

Activitatea reacției de ordinul k se scrie:

$$A_k = -\sum_{j=1}^{N} (\nu_j)_k \mu_j \quad (k = 1, 2, \ldots, r) \qquad \text{(XLIII, 1—55)}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \delta^2 S = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^{r} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \mu_{ij} (\Delta n_i)_k (\Delta n_j)_k =$$

$$= -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^{N} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum_{i=1}^{N} \left(\sum_{j=1}^{N} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right) (\Delta n_j)_k (\Delta n_i)_k = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^{r} \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} (\Delta \mu_i)_k (\Delta n_i)_k \right.$$

$$\text{(XLIII, 1—56)}$$

unde

$$(\Delta \mu_i)_k = \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right) (\Delta n_j)_k = \sum_{j=1}^{N} \mu_{ij} (\Delta n_j)_k \qquad \text{(XLIII, 1—57)}$$

Cum $(\Delta n_i)_k = (\nu_i)_k \Delta \lambda_k$, unde λ_k este afinitatea reacției k iar $(\nu_i)_k$ este coeficientul stoechiometric în reacția k, rezultă:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} (\delta^2 S) = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^{r} \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} ((\Delta \mu_i)_k (\nu_i)_k \mathrm{d}\lambda_k) = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{r} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} [\Delta \lambda_k \Delta A_k] =$$

$$= \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{r} \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} (\Delta \lambda_k) \Delta A_k + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} (\Delta A_k) \Delta \lambda_k \right] =$$

$$= \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{r} \left[\Delta \left(\frac{\mathrm{d}\lambda_k}{\mathrm{d}t} \right) \Delta A_k + \Delta \lambda_k \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} (\Delta A_k) \right] = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{r} [\Delta V_k \Delta A_k + V_k \Delta (\Delta A_k)]$$

$$\text{(XLIII, 1—58)}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

sau dacă se neglijează cel de al doilea termen al sumei, în raport cu primul, fiind mic

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}}(\delta^2 S) = \frac{1}{T}\sum_{k=1}^{r} \Delta V_k \Delta A_k > 0 \qquad \text{(XLIII 1—59)}$$

Condițiile stabilității chimice sînt atunci :

$$\sum_{i,j=1}^{N} \mu_{ij} \Delta n_i \Delta n_j > 0 \qquad \text{(XLIII, 1—60)}$$

$$\sum_{k=1}^{r} \Delta V_k \Delta A_k > 0 \qquad \text{(XLIII, 1—61)}$$

Condiția (XLIII, 1—58) arată că datorită fluctuațiilor, sistemul trece din starea staționară într-o stare de neechilibru, $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\delta^2 S)$ putînd fi considerat ca producția suplimentară de entropie. Astfel sistemul în noua stare are $p > p_{\min}$. În adevăr, dacă se consideră variația producției de entropie în raport cu forțele termodinamice, X_i, se va deduce, la fel ca în cazul entropiei, o condiție similară :

$$p = p(X_e + \Delta X) = p(X_{1e} + \Delta X_1, X_{2e} + \Delta X_2, \ldots X_{Ne} + \Delta X_N)$$

$$p = p(X_{1e}, X_{2e}, X_{Ne}) + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial p}{\partial X_{ie}}\right)_i \Delta X_{ie} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{\partial^2 p}{\partial X_i \partial X_j} \Delta X_i \Delta X_j$$

$$p = p_{\min} + (\delta p)_e + \frac{1}{2}(\delta^2 p)_e \qquad \text{(XLIII, 1—62)}$$

Pentru cazul proceselor liniare,

$$\delta p = \sum_{i,j=1}^{N} \delta(L_{ij} X_i X_j) = 2\sum_{i,j=1}^{N} L_{ij} X_j \Delta X_i = 2\sum_{i=1}^{N} J_i \Delta X_i$$

$$\frac{1}{2}(\delta^2 p)_e = \sum_{i=1}^{N} \Delta J_i \Delta X_i + \sum_{i=1}^{N} J_i \delta^2 X_i = \sum_{i=1}^{N} \Delta J_i \Delta X_i$$

deoarece în stare staționară $J_i = 0$ $(i = 1, 2, \ldots, r)$

$$p = p_{\min} + \sum_{i=1}^{N} \Delta J_i \Delta X_i \qquad \text{(XLIII, 1—63)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă se ține seama că pentru reacțiile chimice forțele generalizate și fluxurile sînt $X_i = \frac{A_i}{T}$, respectiv $J_i = v_i$, atunci pentru T constant

$$p = p_{\min} + \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{N} \Delta A_i \Delta v_i \qquad \text{(XLIII, 1—64)}$$

Ținînd seama de (XLIII, 1—62), $p - p_{\min} > 0$, sau $p > p_{\min}$, aceasta fiind condiția de producție minimă de entropie în stare staționară.

Condițiile (XLIII, 1—61) și (XLIII, 1—62) sînt cele mai generale condiții de stabilitate a stărilor staționare, departe de echilibru.

Încălcarea condiției $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\delta^2 S) \geqslant 0$, adică $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\delta^2 S) < 0$ constituie o indicație a depărtării sistemului de starea staționară, sistemul devenind instabil.

Condiția $\delta^2 S < 0$, din care decurge $\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \mu_{ij}\Delta n_i \Delta n_j > 0$, permite găsirea condiției necesară pentru producția minimă de entropie, pentru cazul relațiilor neliniare între fluxuri și forțe.

Așa cum s-a văzut, dacă $\sigma = \sum_{i=1}^{N} J_i X_i$, prin diferențiere rezultă :

$$\mathrm{d}\sigma = \Sigma J_i \mathrm{d}X_i + \Sigma X_i \,\mathrm{d}J_i = \mathrm{d}_J\sigma + \mathrm{d}_X\sigma$$

Deoarece $J_i \neq \sum_{k=1}^{N} L_{ik}X_k$, $\mathrm{d}_J\sigma$ și $\mathrm{d}_X\sigma$ nu mai sînt diferențiale totale exacte.

$$\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \neq \frac{\partial J_j}{\partial X_i} \text{ și analog } \frac{\partial X_i}{\partial J_j} \neq \frac{\partial X_j}{\partial J_i} \qquad \text{(XLIII, 1—65)}$$

Se consideră un sistem deschis *), în contact cu un rezervor caracterizat prin valori cunoscute ale parametrilor de stare, temperatura T, presiunea P și potențialele chimice μ_j. Se presupune că este realizată una din următoarele condiții :

a) fie potențialul chimic μ_j este invariabil în timp și deci

$$\frac{\mathrm{d}\mu_j}{\mathrm{d}t} = \mu_j = 0 \qquad \text{(XLIII, 1 — 66)}$$

b) fie schimbul între rezervor și sistem pentru aceeași componență j este nul.

$$\frac{\mathrm{d}_e n_j}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad \text{(XLIII, 1—67)}$$

*) Résumé du Cours de Thermodynamique de M. le Professeur I. Prigogine redigé par Mousselin.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din aceste două condiții rezultă o condiție unică și anume

$$\mu_i \frac{\mathrm{d}_e n_j}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad \text{(XLIII, 1—68)}$$

În aceste condiții

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}_e n_j}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}_i n_j}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(XLIII, 1—69)}$$

unde indicii e și i ai derivatelor concentrațiilor în raport cu timpul, se referă la lumea exterioară sau la sistemul studiat. Ținînd seama de (XLIII, 1—68) și multiplicînd relația de mai sus cu μ_j avem

$$\mu_j \frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t} = \mu_j \frac{\mathrm{d}_i n_j}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(XLIII, 1—70)}$$

Dar

$$\frac{\mathrm{d}_i n_j}{\mathrm{d}t} = \sum_{k=1}^{r} (\nu_j)_k \, v_k \text{ cu } v_k = \frac{\mathrm{d}\lambda_k}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(XLIII, 1—71)}$$

$$\sum_{j=1}^{N} \mu_j \frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t} = \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} \mu_j (\nu_j)_k v_k = \sum_{k=1}^{r} v_k \sum_{k=1}^{r} \frac{\mathrm{d}\mu_j}{\mathrm{d}t} (\nu_j)_k \qquad \text{(XLIII, 1—72)}$$

Se știe că afinitatea $A_k = -\sum_{j=1}^{N} (\nu_j)_k \mu_j$ și deci

$$\frac{\mathrm{d}A_k}{\mathrm{d}t} = A_k = -\sum_{j=1}^{N} (\nu_j)_k \mu_j \qquad \text{(XLIII, 1—73)}$$

$$\sum_{j=1}^{N} \mu_j \frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t} = -\sum_{k=1}^{N} v_k \frac{\mathrm{d}A_k}{\mathrm{d}t} \text{ sau} \qquad \text{(XLIII, 1—74)}$$

$$\sum_{j=1}^{N} \mu_j \mathrm{d}n_j = -\sum_{k=1}^{N} v_k \, \mathrm{d}A_k = \sum_{j=1}^{N} \frac{\mathrm{d}\mu_j}{\mathrm{d}t} \mathrm{d}n_j = \sum_{j=1}^{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} \mathrm{d}n_j =$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} \mathrm{d}n_j = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \mu_{ij} \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} \mathrm{d}n_j \qquad \text{(XLIII, 1—75)}$$

Deoarece

$$X_i = v_i \, ; \quad \frac{A_i}{T} = J_i$$

$$T \mathrm{d}_X p = \sum_{k=1}^{N} v_k \mathrm{d}A_k = -\frac{\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \mu_{ij} \mathrm{d}n_i \mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t} \leqslant 0$$

$$\text{(XLIII, 1—76)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Inegalitatea $\mathrm{d}_X p \leqslant 0$ reflectă unul dintre criteriile generale de evoluție ale oricărui sistem termodinamic aflat departe de echilibru.

Semnul egalității corespunde sistemului aflat într-o stare staționară.

$$\mathrm{d}_X p = \mathrm{d}p - \mathrm{d}_J p \leqslant 0 \text{ sau } \mathrm{d}p \leqslant \mathrm{d}_J p \qquad \text{(XLIII, 1—77)}$$

Pentru stări staționare $\mathrm{d}p = \mathrm{d}_J p$, adică

$$\mathrm{d}p = \sum_{k=1}^{N} A_k \mathrm{d}v_k \geqslant 0 \qquad \text{(XLIII, 1—78)}$$

Din suficiența condiției de stabilitate $\left(\text{relația } \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\delta^2 S \geqslant 0\right)$ rezultă condiția $T\mathrm{d}_X p = \sum_{k=1}^{N} v_k \mathrm{d}A_k$.

Această condiție arată că dacă se produce o perturbație în sistem, ca urmare a modificării afinităților chimice față de valorile din starea staționară stabilă, are loc o creștere a producției de entropie.

TERMODINAMICA PROCESELOR CHIMICE NELINIARE

În paragrafele precedente au fost analizate condițiile generale ale stabilității termodinamice și în particular a fost analizat criteriul stabilității stărilor staționare pentru cazul a două tipuri de reacții chimice studiate de Prigogine. S-a evidențiat astfel caracterul instabil al unor stări staționare în vecinătatea unor puncte critice. Pentru studiul sistemelor chimice, în calitate de parametru variabil s-a considerat afinitatea, care are valori negative pentru variația unilaterală a gradului de avansare al reacției și este nulă pentru perturbații bilaterale adică : $A<0$ dacă $\mathrm{d}\lambda>0$ sau $\mathrm{d}\lambda<0$ și $A=0$ dacă $\mathrm{d}\lambda \gtrless 0$.

În toate cazurile se aplică condiția $\frac{\partial A}{\partial \lambda} < 0$.

În cazul perturbațiilor bilatere, $A=0$ și cum $A = -\frac{\partial G}{\partial \lambda} = 0$, rezultă $\frac{\partial^2 G}{\partial \lambda^2} > 0$. Aceste două condiții exprimă că energia liberă G are un minim la echilibru. Pentru cazul reacțiilor autocatalitice există un domeniu de concentrații pentru care este încălcată condiția de stabilitate.

Dacă concentrația în starea staționară are o valoare $\bar{x}_0$, (figura XLIII—1) crescînd monoton, cînd sistemul se depărtează de echilibru el se poate găsi într-o stare staționară stabilă, fiind îndeplinită condiția $\delta^2 p > 0$ sau $p > p_{\min}$. La o valoare $\alpha = \alpha_l$ a unui parametru, sistemul devine instabil. Pe ramura AB cînd $\alpha_0 < \alpha < \alpha_l$ sistemul este stabil, această ramură purtînd numele de ramură termodinamică, iar ramura care începe în C, în care sistemul este instabil, este o ramură netermodinamică. Sistemul se află la limita de stabilitate pentru valori ale lui $\alpha < \alpha_l - \varepsilon$, ε fiind

un număr pozitiv foarte mic. În punctul în care sistemul este instabil, n, $\delta^2 p = 0$. Instabilitatea apărută pentru α_l se datorește descompunerii sistemului. Se poate întîmpla ca apariția instabilității în sistem să conducă la apariția unei stări noi care după un timp se stabilizează. Această stabilizare are loc datorită apariției unor structuri disipatice care conduc la modifi-

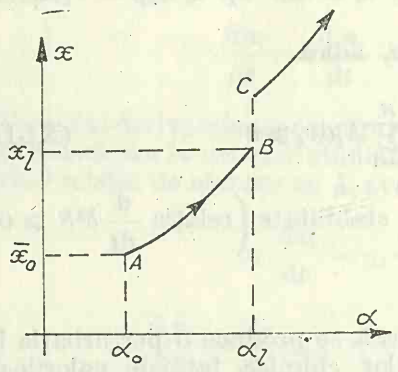


Fig. XLIII—1. — Variația concentrației în cursul unui proces ireversibil, în funcție de un parametru.

carea concentrației reactanților. Menținerea acestor structuri se realizează prin schimbul de energie și substanță cu mediul exterior.

Ca urmare a apariției structurilor disipatice sistemul capătă un grad mai înalt de organizare. De exemplu, transformările de fază (ca trecerea din stare lichidă în stare solidă) sînt caracterizate printr-o scădere a entropiei. În unele lucrări s-a arătat că metodele termodinamicii neliniare a proceselor ireversibile permit studiul instabilității hidrodinamicii într-un mod asemănător cu cel al transformărilor de fază.

Se presupune un sistem neomogen, în care răspîndirea spațială a reactanților nu este uniformă, avînd loc un proces de difuzie cu tendința de uniformizare a concentrației. Se va realiza o reacție chimică în care are loc apariția unor instabilități termodinamice.

Pentru reacțiile succesive

$$A_1 \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} Y \underset{k_3'}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} A_2 \qquad \text{(XLIII, 1—79)}$$

care corespund următoarei scheme echivalente:

$$A_1 + X \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2X \qquad \text{(XLIII, 1—80)}$$

$$X + Y \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} 2Y$$

$$Y \underset{k_3'}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} A_2$$

fluxurile termodinamice pentru cele trei reacții sînt:

$$J_1 = k_1 c_{A_1} c_X - k_1' c_X^2 ; \; J_2 = k_2 c_X c_Y - k_2' c_Y^2 ; \; J_3 = k_3 c_Y - k_3' c_{A_2} \qquad \text{(XLIII, 1—81)}$$

iar afinitățile

$$A_1 = RT \ln \frac{k_1}{k_1'} \frac{c_{A_1}}{c_X}; \quad A_2 = RT \ln \frac{k_2}{k_2'} \frac{c_X}{c_Y}; \quad A_3 = RT \ln \frac{k_3}{k_3'} \frac{c_Y}{c_{A_2}}$$

(XLIII 1–82)

În stare staționară $e^{-A_1} \approx 1 - A_1$ și $c_X = \bar{c}_X$

$$\bar{J}_1 = k_1 c_{A_1} \bar{c}_X A_1 \text{ și analog } \bar{J}_2 = k_2 \bar{c}_X \bar{c}_Y A_2; \quad \bar{J}_3 = k_3 \bar{c}_{A_2} \bar{c}_Y$$

În vecinătatea echilibrului[1,2]

$$\delta^2 p = \sum_{i=1}^{3} \Delta \bar{J}_i \Delta A_i = k_1 c_{A_1} \bar{c}_X (\Delta A_1)^2 + k_2 \bar{c}_X \bar{c}_Y (\Delta A_2)^2 + k_3 \bar{c}_{A_2} \bar{c}_Y (\Delta A_3)^2 \geqslant 0$$

starea staționară fiind stabilă.

Dacă sistemul se depărtează de echilibru, ecuațiile cinetice ale variației în timp a concentrațiilor vor fi:

$$\frac{dc_X}{dt} = J_1 - J_2; \quad \frac{dc_Y}{dt} = J_2 - J_3$$

sau

$$\frac{dc_X}{dt} = k_1 c_{A_1} c_X - k_1' c_X^2 - k_2 c_X c_Y + k_2' c_Y^2 = P(c_X, c_Y)$$

(XLIII, 1–83)

$$\frac{dc_Y}{dt} = k_2 c_X c_Y - k_2' c_Y^2 - k_3 c_Y + k_3' c_{A_2} = Q(c_X, c_Y)$$

Concentrațiile $\bar{c}_X$ și $\bar{c}_Y$ în stare staționară satisfac sistemul de ecuații:

$$k_1' \bar{c}_X^2 + k_2 \bar{c}_X \bar{c}_Y - k_2' \bar{c}_Y^2 - k_1 c_{A_1} \bar{c}_X = 0$$

(XLIII, 1–84)

$$k_2 \bar{c}_X \bar{c}_Y - k_2' \bar{c}_Y^2 - k_3 \bar{c}_Y + k_3' c_{A_2} = 0$$

Din a doua ecuație, rezultă $\bar{c}_X = \frac{k_2'}{k_1} \bar{c}_Y + \frac{k_3}{k_1} - \frac{k_3'}{k_1} \frac{c_{A_2}}{c_Y}$

(XLIII, 1–85)

---

[1] R. T. Donelly, R. Herman, I. Prigogine, „Non Equilibrium Thermodynamics Variational Techniques and Stability", The University of Chicago Press, 1961.

[2] P. Glansdorff, I. Prigogine, *Physica*, 30, 354 (1964).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi înlocuind în prima ecuaţie rezultă ecuaţia concentraţiei staţionare $\bar{c}_Y$.

$$\bar{c}_Y^4[k_1'k_2'^2 + k_2'k_1(k_2 - k_1)] + \bar{c}_Y^3[2k_3k_2'k_1' + k_1k_2k_3 - k_2'k_1c_{A_1}] +$$
$$+ \bar{c}_Y^2[k_1'k_3^2 + 2k_1'k_2'k_3'c_{A_2} + k_1k_2k_3'c_{A_2} - k_1^2k_3c_{A_1}] +$$
$$+ \bar{c}_Y[2k_1'k_3'k_3c_{A_2} - k_3'k_1^2c_{A_1}c_{A_2}] + k_1'k_3'^2c_{A_2}^2 = 0$$

(XLIII, 1—86)

În vecinătatea stărilor staţionare vom putea scrie:

$$c_X = \bar{c}_X + x(t); \quad c_Y = \bar{c}_Y + y(t) \qquad \text{(XLIII, 1—87)}$$

Dezvoltînd în serie Taylor polinoamele P şi Q în vecinătatea valorilor din starea staţionară $P(\bar{c}_X, \bar{c}_Y) = 0$; $Q(\bar{c}_X\, \bar{c}_Y) = 0$ se obţine:

$$P(c_X, c_Y) = P(\bar{c}_X, \bar{c}_Y) + \left(\frac{\partial P}{\partial c_X}\right)_{(\bar{c}_X, \bar{c}_Y)}(c_X - \bar{c}_X) + \left(\frac{\partial P}{\partial c_Y}\right)_{(\bar{c}_X, \bar{c}_Y)}(c_Y - \bar{c}_Y)$$

(XLIII, 1—88)

$$Q(c_X, c_Y) = Q(\bar{c}_X, \bar{c}_Y) + \left(\frac{\partial Q}{\partial c_X}\right)_{(\bar{c}_X, \bar{c}_Y)}(c_X - \bar{c}_X) + \left(\frac{\partial Q}{\partial c_Y}\right)_{(\bar{c}_X, \bar{c}_Y)}(c_Y - \bar{c}_Y)$$

sau

$$P(c_X, c_Y) = a_{11}(c_X - \bar{c}_X) + a_{12}(c_Y - \bar{c}_Y)$$

(XLIII, 1—89)

$$Q(c_X, c_Y) = a_{21}(c_X - \bar{c}_X) + a_{22}(c_Y - \bar{c}_Y)$$

unde $a_{11} = \dfrac{\partial P}{\partial c_X} = k_1c_{A_1} - 2k_1'\bar{c}_X - k_2\bar{c}_Y$; $a_{12} = -k_2\bar{c}_X + 2k_2'\bar{c}_Y$

$$a_{21} = \frac{\partial Q}{\partial c_X} = k_2\bar{c}_Y; \quad a_{22} = k_2\bar{c}_Y - 2k_2'\bar{c}_Y - k_3$$

$$a_{12} \neq a_{21}$$

Sistemul de ecuaţii în vecinătatea echilibrului se formulează astfel:

$$\frac{dx}{dt} = a_{11}x + a_{12}y; \quad \frac{dy}{dt} = a_{21}x + a_{22}y \qquad \text{(XLIII, 1—90)}$$

Acest sistem de ecuaţii este liniar şi se stabilesc soluţii de forma e^{rt} unde r reprezintă soluţiile ecuaţiei caracteristice:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - r & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - r \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(XLIII, 1—91)}$$

sau

$$r^2 - r(a_{11} + a_{22}) + a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 0 \qquad \text{(XLIII, 1—92)}$$

$$a_{11} + a_{22} = 2\sigma \text{ şi } \Delta = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

Rădăcinile ecuaţiei vor fi

$$r_1, r_2 = \sigma \pm \sqrt{\sigma^2 - \Delta} \qquad \text{(XLIII, 1—93)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Soluțiile corespunzătoare celor două valori ale ecuației caracteristice sînt de forma $e^{r_1 t}$, $e^{r_2 t}$.

Soluțiile cele mai generale ale sistemului sînt de forma :

$$x = Ae^{r_1 t} + Be^{r_2 t} \; ; \; y = Ce^{r_1 t} + De^{r_2 t}$$

$$C = -A\left(\frac{a_{11} - r_1}{a_{12}}\right); \quad D = -B\frac{(a_{11} - r_2)}{a_{12}} \qquad \text{(XLIII, 1—94)}$$

Se disting mai multe cazuri care vor fi evidențiate

$$r_1 < 0 \; ; \; r_2 < 0 \quad \sigma > 0 \quad \sigma^2 - \Delta > 0 \quad \lim_{t\to\infty} x = \lim_{t\to\infty} y = 0 \qquad \text{(XLIII, 1—95)}$$

Dacă $r_1 > 0 \; ; \; r_2 > 0 \quad \lim_{t\to\infty} x = \lim_{t\to\infty} y = \pm\infty$ (XLIII, 1—96)

În cazul în care soluția nu este stabilă, $\sigma > 0 \; ; \; \Delta > 0 \; ; \; \sigma^2 - \Delta > 0$

$$r_1 < 0 \quad r_2 > 0 \quad \Delta < 0 \quad \sigma^2 - \Delta > 0 \quad \lim_{t\to\infty} x = \lim_{t\to\infty} y = \pm\infty \qquad \text{(XLIII, 1—97)}$$

deoarece exponențiala $e^{r_2 t}$ este crescătoare. Soluția este instabilă :

$$r_1 = r_2 = \sigma \quad \sigma^2 = \Delta \text{ și } \sigma < 0 \qquad \text{(XLIII, 1—98)}$$

sînt două soluții de forma : $e^{\sigma t}$ și $te^{\sigma t}$

Deci dacă $x = (C_1 + C_2 t)\, e^{\sigma t}$ rezultă prin substituție :

$$y = \left[\frac{C_1(\sigma - a_{11})}{a_{12}} + C_2 + tC_2\left(\frac{\sigma - a_{11}}{a_{12}}\right)\right] e^{\sigma t} \qquad \text{(XLIII, 1—99,}$$

Dacă $\sigma < 0$ se obține un nod degenerat stabil, iar dacă $\sigma > 0$, $r_1 = r_2 = \sigma$ (nod degenerat instabil). Dacă la $t = 0$, $X = x_0$, $Y = y_0$, atunci rezultă constantele C_1 și C_2, iar soluțiile se pot scrie :

$$x = \left[x_0 + \left(y_0 - \frac{x_0(\sigma - a_{11})}{a_{12}}\right)t\right] e^{\sigma t} \qquad \text{(XLIII, 1—100)}$$

$$y = \left[y_0 + \frac{\sigma - a_{11}}{a_{12}} t\left(y_0 - \frac{x_0(\sigma - a_{11})}{a_{12}}\right)\right] e^{\sigma t}$$

$$\frac{y}{x} = \frac{y_0 + \frac{\sigma - a_{11}}{a_{12}} t\left(y_0 - x_0\frac{(\sigma - a_{11})}{a_{12}}\right)}{x_0 + \left(y_0 - x_0\frac{\sigma - a_{11}}{a_{12}}\right)t};$$

$$\lim_{t\to\infty}\frac{y}{x} = \frac{\sigma - a_{11}}{a_{12}} = \frac{a_{22} - a_{11}}{2a_{12}} = K.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această limită poate fi pozitivă sau negativă.

În figura XLIII – 2 s-a reprezentat $y = f(x)$ pentru cele două cazuri, $\sigma < 0$ și $\sigma > 0$

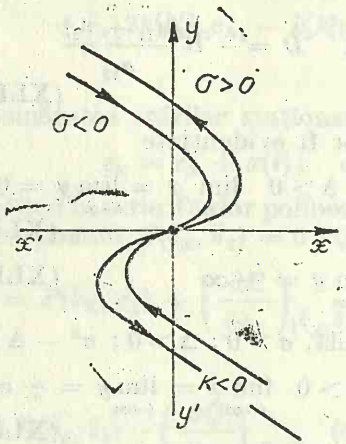


Fig. XLIII – 2. – Variația concentrației y, în funcție de x pentru cazul $\sigma < 0$ și cazul $\sigma > 0$.

$\sigma = 0 \quad r_{1,2} = \pm\sqrt{-\Delta}$ cu subcazurile: (XLIII, 1–101)

$\Delta < 0$ și rădăcini de semn opus distincte (XLIII, 1–102)

$\Delta > 0$ și $r_{12} = \pm i\sqrt{\Delta} = \pm i\omega$ în acest caz soluțiile sînt periodice (XLIII, 1–103)

$$x = C_1 \cos \omega t + C_2 \sin \omega t$$

$$y = \frac{(C_2\omega - C_1 a_{11})}{a_{12}} \cos \omega t - (C_1^2 + C_2^2)\,\omega^2$$

eliminînd timpul între cele două ecuații se obține ecuația

$$x^2(\omega^2 + a_{11}^2) + 2xy a_{11} a_{12} + y^2 a_{12}^2 - (C_1^2 + C_2^2)\omega^2 = 0$$

această ecuație este a unei elipse, care poate fi parcursă în timp prin rotația în jurul originii de la stînga la dreapta sau de la dreapta la stînga.

Trebuie remarcat, că pentru acest caz, x și y nu au limite pentru $t \to \infty$, mișcarea fiind periodică în jurul originii.

Dacă $\sigma < 0$ și $\sigma^2 - \Delta < 0$; $r_{1,2} = \sigma \pm i\omega$ (XLIII 1–104)

unde $\omega = \sqrt{\Delta - \sigma^2}$, rădăcinile avînd partea reală negativă

$$\lim_{t\to\infty} x(t) = \lim_{t\to\infty} y(t) = 0, \text{ soluția este stabilă}$$

Dacă $\sigma > 0$ și $\sigma^2 - \Delta < 0$ $r_{1,2} = \sigma \pm i\omega$ și

$$\lim_{t \to \infty} |x(t)| = \lim_{t \uparrow \infty} |y(t)| = +\infty$$

soluția este instabilă

Din (XLIII, 1 — 82) rezultă afinitatea, $A = A_1 + A_2 + A_3 = RT \ln \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1' k_2' k_3'} \frac{c_{A_1}}{c_{A_2}}$ a reacției; la echilibru A este nulă, iar departe de echilibru este diferită de zero. Se notează $\frac{c_{A_2}}{c_{A_1}} = \alpha$, ($\alpha$ fiind parametrul care se modifică în timpul reacției).

La echilibru $A = 0$, $\alpha = \alpha_0 = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1' k_2' k_3'}$ iar concentrațiile la echilibru ce rezultă din (XLIII, 1—84)

$$\bar{c}_x(\alpha_0) = \frac{k_1}{k_1'} c_{A_1}; \quad \bar{c}_y(\alpha_0) = \frac{k_1 k_2}{k_1' k_2'} c_{A_1} \qquad \text{(XLIII, 1—105)}$$

Cu aceste valori vom putea calcula îndată coeficienții $a_{ij} (i_j = 1, 2)$ din (XLIII, 1—89) și anume:

$$a_{11} = -k_1 c_{A_1} \left(1 + \frac{k_2'}{k_1' k_2'}\right); \quad a_{12} = \frac{k_1 k_2}{k_1'} c_{A_1}$$

(XLIII, 1—106)

$$a_{21} = \frac{k_1 k_2'}{k_1' k_2'} c_{A_1}; \quad a_{22} = -\frac{k_1 k_2}{k_1'} c_{A_1} - k_3$$

(XLIII, 1—107)

$$\sigma = \frac{a_{11} + a_{22}}{2}; \quad -k_1 c_{A_1} \left(1 + \frac{k_2'}{k_1' k_2'}\right) - \frac{k_1 k_2}{k_1'} c_{A_1} - k_3 < 0$$

(XLIII, 1—108)

$$\Delta = a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21} = \left[-k_1 c_{A_1} \left(1 + \frac{k_2^2}{k_1' k_2'}\right) - \frac{k_1 k_2}{k_1'} c_{A_1} - k_3\right] \cdot$$

$$\cdot \left[-\frac{k_1 k_2}{k_1'} c_{A_1} - k_3\right] - \frac{k_1^2 k_2^3}{k_1'^2 k_2'} c_{A_1}^2 = c_{A_1} \frac{k_1 k_2}{k_1'} \left(k_1 c_{A_1} + \frac{k_1 k_2}{k_1'} c_{A_1} + k_3\right) +$$

$$+ k_3 \left[k_1 c_{A_1} + \frac{k_1 k_2}{k_1'} c_{A_1} + k_3 + c_{A_1} \frac{k_1 k_2}{k_1' k_2'}\right] \qquad \text{(XLIII, 1—109)}$$

$$\sigma^2 - \Delta^2 = \left[k_1 c_{A_1} \left(1 + \frac{k_2^2}{k_1' k_2'}\right) + \frac{k_1 k_2}{k_1'} c_{A_1} + k_3\right]^2 -$$

$$- \left[c_{A_1} \frac{k_1 k_2}{k_1'} \left(k_1 c_{A_1} + \frac{k_1 k_2}{k_1'} c_{A_1} + k_3\right) + k_3 \left(k_1 c_{A_1} + \frac{k_1 k_2}{k_1'} c_{A_1} + k_3 + c_{A_1} \frac{k_1 k_2}{k_1' k_2'}\right)^2\right]$$

BUJIASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă se ordonează această expresie după puterile lui c_{A_1} și se reduc termenii asemenea, se obține :

$$\sigma^2 - \Delta = c_{A_1}^2\left(k_1^2 + \frac{2k_1k_2}{k_1'} + \frac{k_1k_2^2}{k_1'k_2'}\right)\left(k_1 + \frac{k_1k_2^2}{k_1'k_2'}\right) + c_{A_1}k_3\left(k_1 + \frac{k_1k_2^2}{k_1'k_2'}\right) > 0$$

(XLIII, 1—110)

Din această relație rezultă că starea este stabilă în punctul de concentrații

$$\bar{c}_X(\alpha_0) = \frac{k_1}{k_1'}c_{A_1} \text{ și } \bar{c}_Y(\alpha_0) = \frac{k_1k_2}{k_1'k_2'}c_{A_1} \quad \text{(XLIII, 1—111)}$$

care caracterizează starea staționară de echilibru.

Vom îndepărta sistemul din starea de echilibru modificînd constantele k_1', k_2', k_3'.

Dacă simultan $k_1' \to 0$; $k_2' \to 0$; $k_3' \to 0$, atunci sistemul de ecuații cinetice (XLIII, 1—83) devine :

$$\frac{dc_X}{dt} = k_1c_{A_1}c_X - k_2c_Xc_Y ; \quad \frac{dc_Y}{dt} = k_2c_Xc_Y - k_3c_Y$$

(XLIII, 1—112)

Cu valori ale concentrațiilor staționare

$$\bar{c}_X = \frac{k_3}{k_2} ; \quad \bar{c}_Y = \frac{k_1}{k_2}c_{A_1} \quad \text{(XLIII, 1—113)}$$

În vecinătatea acestor valori

$$a_{11} = k_1c_{A_1} - k_2\bar{c}_Y = 0 ; \; a_{12} = -k_2\bar{c}_X = -k_3$$

(XLIII, 1—114)

$$a_{21} = k_2\bar{c}_Y = k_1c_{A_1} ; \; a_{22} = k_2\bar{c}_X - k_3 = 0$$

$$\sigma = 0 ; \; \Delta = -a_{12}a_{21} = k_1k_3c_{A_1} > 0 \quad \sigma^2 - \Delta = -\Delta < 0$$

(XLIII, 1—115)

Conform condiției (XLIII, 1—115) soluțiile x și y, care sînt abaterile concentrației de la valorile de echilibru, nu mai revin după un timp la valorile inițiale ($x = 0 \quad y = 0$), deplasîndu-se în jurul originii 0 pe elipsa de ecuație

$$\frac{x^2}{\sqrt{C_1^2 + C_2^2}^2} + \frac{y^2}{\sqrt{\frac{(C_1^2 + C_2^2)k_1c_{A_1}}{k_3}}} = 1 \quad \text{(XLIII, 1—116)}$$

Centrul 0, care reprezintă starea staționară nu poate fi atins pentru nici o valoare a timpului avînd loc rotații în jurul stării staționare, în sistem.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

METODĂ EXPERIMENTALĂ PENTRU PRODUCEREA REACȚIILOR OSCILANTE

Conform experiențelor lui Vavilin, Jabotinski și Zamkin [1] prin iradierea unor sisteme cu radiații ultraviolete cu lungimea de undă sub 3 000 Å, se poate modifica regimul autooscilant al unor reacții chimice. De exemplu reacția de oxidare autooscilantă cu brom a combinațiilor acidului malonic (catalizatori fiind ionii de ceriu), este un proces complex, care depinde de foarte mulți parametri, cum ar fi de exemplu : concentrațiile reactanților, aciditatea, temperatura etc. Există anumite valori critice ale parametrilor enumerați, la a căror atingere se produc modificări în regimul de generare a oscilațiilor, sau procesul oscilant poate fi brusc întrerupt. Este un lucru cunoscut că în imediata vecinătate a acestor valori critice ale parametrilor se produc cele mai interesante fenomene. Așa cum s-a văzut în paragrafele anterioare, există anumite puncte critice, focare sau puncte de bifurcație, care permit interpretarea comportării sistemului în spațiul fazelor. Pentru studiul acestor puncte critice parametrii trebuie modificați monoton.

Determinarea concentrației în timpul reacției constituie o greutate tehnică, iar modificarea temperaturii influențează asupra tuturor reacțiilor elementare.

Intensitatea luminoasă poate fi ușor reglată și din această cauză sînt preferate reacțiile fotosensibile, pentru a fi studiate : lumina folosită este cea ultravioletă, așa cum s-a menționat mai sus.

Pentru studiul regimului autooscilant s-au folosit următorii reactivi : $Co(SO_4)_2\ 4H_2O$, $KBrO_3$, acidul malonic, H_2SO_4 chimic pur, acidul bromomalonic.

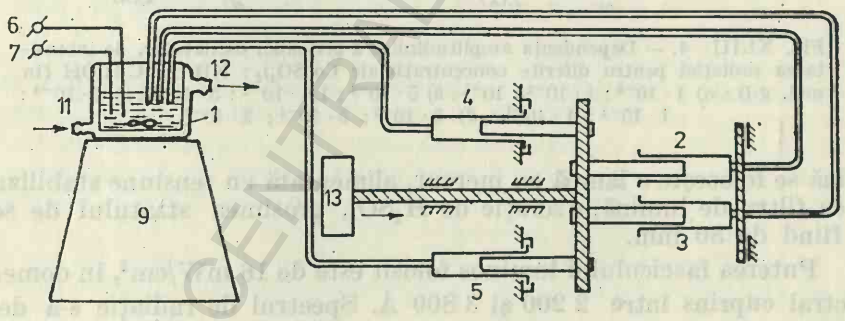


Fig. XLIII—3. — Instalație pentru studiul reacțiilor oscilante.

Menținerea regimului staționar oscilant s-a realizat în instalația din figura XLIII — 3.

Soluțiile inițiale sînt introduse în cuva 1, cu ajutorul siringilor 2 și 3 și în același timp din cuvă este extras amestec cu ajutorul siringilor 4 și 5.

[1] *Jurnal fiziceskoi khimii*, XLII (1968).

Întrucît volumele introduse și scoase sînt egale, nivelul amestecului din cuvă rămîne constant. Semnalul autooscilant din cuvă este înregistrat. În acest scop se introduc în cuvă doi electrozi, unul de Pt (electrodul 6) și celălalt de clorură de argint (electrodul 7). Semnalul dintre cei doi electrozi este transmis la un potențiometru înregistrator. Drept sursă de

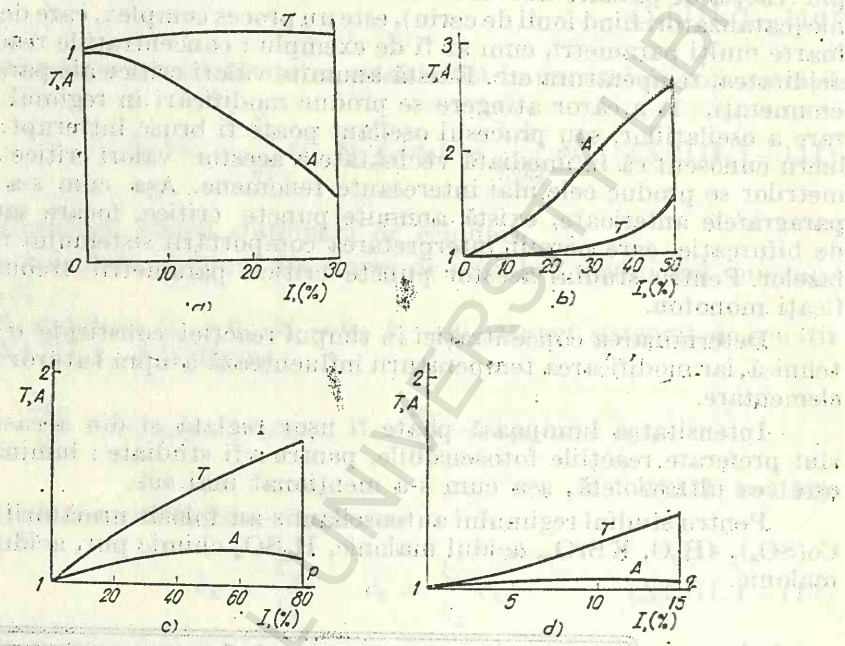


Fig. XLIII—4. — Dependența amplitudinii și a perioadei oscilațiilor, de intensitatea radiației pentru diferite concentrații ale $Co(SO_4)_2$; $KBrO_3$; C_3H_4OH (în mol. g/l) : *a*) $1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-1}$; 10^{-1}; *b*) $5 \cdot 10^{-4}$; $1{,}5 \cdot 10^{-1}$; $5 \cdot 10^{-2}$; *c*) $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-1}$; $1 \cdot 10^{-1}$; *d*) $5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-1}$.

umină se folosește o lampă cu mercur, alimentată cu tensiune stabilizată, ar ca filtru de lumină, o soluție de H_2SO_4, grosimea stratului de soluție fiind de 80 mm.

Puterea fasciculului luminos folosit este de 16 mW/cm², în domeniul spectral cuprins între 2 200 și 3 800 Å. Spectrul de radiație s-a determinat prin compararea cu spectrele a trei lămpi etalon.

Soluția din cuvă a fost agitată continuu, iar temperatura s-a menținut constantă. Sistemul de microtransmisie (13) a fost pus în mișcare cu ajutorul unui motor sincron. Viteza de schimb s-a făcut în limitele (0,1—24 cm³/oră).

În figura XLIII—4 sînt date rezultatele experienței.

Eficacitatea iradierii crește rapid cu micșorarea lungimii de undă. Caracteristica de răspuns a reacției oscilante la iradiere nu se modifică, dacă în calitate de reducător se folosește acidul bromomalonic. Acțiunea radiației U.V. este analoagă acțiunii curentului de Br^- în sistem, din exterior.

În fig. XLIII—5 se arată cum influențează ionii de Br^- regimul autooscilant.

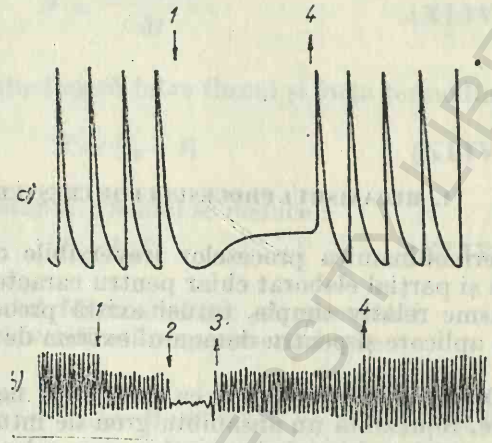


Fig. XLIII—5. — Acțiunea ionilor de brom asupra regimului oscilant.

Cu ajutorul unei variații monotone a instalației luminoase se pot obține regimuri oscilante complexe. Unul din cele mai interesante regimuri este cel al generării sub forma unor trenuri de impulsuri.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XLIV

APLICAȚIILE TERMODINAMICII PROCESELOR IREVERSIBILE ÎN PROCESELE BIOLOGICE

1. MECANISMUL PROCESULUI DE CREȘTERE AL ORGANISMULUI

Deși termodinamica proceselor ireversibile constituie încă un domeniu deschis și parțial elaborat chiar pentru caracterizarea reacțiilor chimice cu mecanisme relativ simple, totuși există preocupări de extindere a sferei sale de aplicare și pentru domeniul extrem de complex al proceselor biologice.

Organismul viu, privit ca un sistem nestabil în permanentă transformare, reprezintă un ansamblu greu de intuit și de explicat fără fundamentarea fizico-chimică riguroasă a proceselor specifice evoluției sale. Din acest punct de vedere, rezultatele termodinamicii proceselor ireversibile, îndeosebi cele referitoare la sursa de entropie, au fost preluate pentru tratarea sistemelor biologice.

Dintre procesele care au fost studiate, găsindu-se rezultate concordante între calculele teoretice și măsurătorile experimentale, se pot cita: procesele de transport prin membrane celulare, procesele de creștere și dezvoltare, cercetarea unor procese locale celulare și a reacțiilor de metabolism.

În cercetările datorate lui Prigogine și Viam se admite că procesul de creștere al organismului are loc continuu: organismul tinde spre o anumită stare staționară, viteza de creștere a entropiei specifice micșorându-se continuu, astfel că în starea finală ea atinge valoarea minimă. Pentru evaluarea vitezei de creștere a entropiei specifice (variația de entropie raportată la unitatea de masă) se determină fluxul de căldură eliminat de organism pe seama proceselor fizico-chimice care au loc în celulele organismului. Acest flux de căldură se datorește absorbției oxigenului de celulele din organism și formarea produșilor de glicoliză.

În lucrările lui Zotin [1] se indică mecanismul după care are loc procesul de creștere al organismului, luîndu-se în considerare unele observații empirice.

Dacă se notează cu m masa unui organism la momentul t și cu m_0 masa sa la momentul t_0, din date empirice rezultă o ecuație cinetică de creștere, de forma:

$$\frac{\mathrm{d}m}{m\,\mathrm{d}t} = k(t_0 - t) \qquad \text{(XLIV, 1—1)}$$

Această ecuație conduce prin integrare la expresia:

$$m = m_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{k}{2}(t_0-t)^2} \qquad \text{(XLIV, 1—2)}$$

[1] A. B. Rubin, op. cit.

Dacă se va defini fluxul termodinamic, J, în forma :

$$J = \frac{\mathrm{d} \cdot \ln m}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(XLIV, 1—3)}$$

atunci pentru a exista o relaţie liniară între fluxul şi forţa termodinamică, trebuie ca forţa să fie :

$$X = (t_0 - t) \qquad \text{(XLIV, 1—4)}$$

eventual înmulţită cu o constantă. De aici se deduce :

$$J = k_g X \qquad \text{(XLIV, 1—5)}$$

unde k_g reprezintă coeficientul fenomenologic al procesului.

O altă ecuaţie empirică verificată experimental este :

$$\frac{\mathrm{d} \ln m}{\mathrm{d}t} = k_g (t_0 - t) \cdot \mathrm{e}^{-(t_0 - t)^2} \qquad \text{(XLIV, 1—6)}$$

Avînd în vedere notaţiile de mai sus, se obţine din ultima ecuaţie relaţia neliniară :

$$J = k_g X \, \mathrm{e}^{-X^2} \qquad \text{(XLIV, 1—7)}$$

Cantitatea de căldură, Q, produsă în cursul procesului este :

$$Q = A J X \qquad \text{(XLIV, 1—8)}$$

unde A este un coeficient de proporţionalitate. Pentru primul model din ecuaţiile (XLIV, 1—6) şi (XLIV 1—7), rezultă :

$$Q = A(t_0 - t)^2 k \qquad \text{(XLIV, 1—9)}$$

Din ecuaţiile (XLIV, 1—2) şi (XLIV, 1—5) se obţine :

$$Q = 2A \ln \frac{m_0}{m} \qquad \text{(XLIV, 1—10)}$$

Dacă Q_0 este cantitatea de căldură care se degajă datorită altor procese, atunci :

$$Q_{\text{total}} = Q_0 + Q = Q_0 + 2A \ln m_0 - 2A \ln m$$

sau

$$Q_{\text{total}} = \alpha - \beta \ln m \qquad \text{(XLIV, 1—11)}$$

Această ecuaţie dă legea de creştere medie a organismului.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. FENOMENE DE TRANSPORT PRIN MEMBRANE

Pentru studiul fenomenelor de transport prin membrane se face apel la teorema lui Prigogine conform căreia producția de entropie rămîne invariantă la o schimbare a vitezelor de referință.

Sursa de entropie se poate scrie sub forma :

$$\sigma = -\sum_{k=1}^{n} J_k \frac{\operatorname{grad}(\bar{\mu}_k - \bar{\mu}_n)T}{T} - \frac{\Pi^0}{T} : \operatorname{grad} V + \frac{2\Pi^a : \omega}{T} \quad \text{(XLIV, 2—1)}$$

unde $\Pi = \Pi U + \Pi^0$ fiind partea antisimetrică a lui Π, iar ω viteza unghiulară de rotație a sistemului de particule.

$$\bar{\mu}_k = \operatorname{grad}\mu_k - F_k \quad \text{(XLIV, 2—2)}$$

unde F_k sînt forțele externe.

Sînt de studiat două cazuri : membrana împreună cu speciile moleculare prezente constituie două faze și membrana împreună cu speciile moleculare constituie o singură fază.

Dacă se introduc notațiile :

$$J_k^n = J_k + \rho_k V \quad \text{(XLIV, 2—3)}$$

se obține fluxul componentului k prin membrană (unde ρ_k este concentrația speciei k, în g/cm^3).

Dacă se ia în considerare primul caz se obține :

$$\sum_{k=1}^{n} \rho_k (\operatorname{grad} \mu_k)_T = \operatorname{grad} \Pi \quad \text{(XLIV, 2—4)}$$

Din ecuația lui Gibbs-Duhem rezultă :

$$\operatorname{grad} \Pi = \sum_{k=1}^{n} \rho_k F_k \text{ .(la echilibrul mecanic)}$$

În acest caz :

$$\sigma = -\sum J_k^m \frac{(\operatorname{grad}\mu_k)T}{T} + v\left(\frac{\operatorname{grad}\Pi - \Sigma \rho_k F_k}{T}\right) - \Pi : \frac{\operatorname{grad} V}{T} + 2\Pi^a : \frac{\omega}{T} =$$

$$= -\sum_{k=1}^{n} J_k^m \frac{(\operatorname{grad}\mu_k)T}{T} - \frac{\Pi^0}{T} : \operatorname{grad} V + \frac{2\Pi^a : \omega}{T} \quad \text{(XLIV, 2—5)}$$

Deoarece, în medie termenul ultim este nul, se va lua în considerație suma primilor trei termeni :

$$\sigma = -\sum_{k=1}^{n} J_k^m \left(\frac{\operatorname{grad}\mu_k}{T}\right) T - \frac{(\operatorname{div}\Pi \cdot \mathbf{V})}{T} - \frac{\operatorname{div}\left(\frac{1}{2}\rho \mathbf{V} v^2\right)}{T} \quad \text{(XLIV, 2—6)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Valoarea medie a lui σ într-un volum situat la distanța x față de un sistem de referință este:

$$\langle \sigma_x \rangle = \frac{1}{V} \int_V \sigma_x \mathrm{d}V \qquad \text{(XLIV, 2—7)}$$

unde V este un volum foarte subțire de gros δx la distanța x. Dacă se notează cu A secțiunea membranei, se poate scrie:

$$\langle \sigma_x \rangle V = \langle \sigma_x \rangle A\, \delta x = -\int_V \frac{\sum_{k=1}^{n} J_k^m (\mathrm{grad}\, \mu_k)_T}{T} \mathrm{d}V - \int_V \frac{1}{T} \mathrm{div}(\Pi \cdot V)\, \mathrm{d}V -$$

$$-\frac{1}{T}\int \frac{\mathrm{div}\left(\frac{1}{2}\rho V \mathrm{v}^2\right)}{T} = -\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n} (\mathrm{grad}\, \mu_k)_T \langle J_k^m \rangle A\, \delta x -$$

$$-\frac{1}{T}\int_\Sigma (\Pi \cdot V) n\, \mathrm{d}\Sigma - \frac{1}{T}\int_\Sigma \frac{1}{2} \rho V \mathrm{v}^2 n\, \mathrm{d}\Sigma \qquad \text{(XLIV, 2—8)}$$

unde $\langle J_k^m \rangle = \frac{1}{A}\int_S J_k^m n\, \mathrm{d}\Sigma$; S este suprafața membranei, iar Σ suprafața ce închide în interiorul său volumul membranei. Membrana fiind subțire, cele două integrale de suprafețe sînt nule, sensul vectorului unitar normal schimbîndu-se de pe o față pe cealaltă, așa că se obține:

$$\langle \sigma_x \rangle = -\sum_{k=1}^{n} \frac{\langle J_k^m \rangle}{T} (\mathrm{grad}\, \bar{\mu}_k)_T$$

Puterea totală disipată este:

$$p = \int_x^{x+\delta x} \sigma_x\, \mathrm{d}x = -\sum_{k=1}^{n} \langle J_k^m \rangle \int_x^{x+\delta x} \left(\frac{\mathrm{d}\bar{\mu}_k}{\delta x}\right) \delta x =$$

$$= -\sum_{k=1}^{n} \langle J_k^m \rangle \left(\frac{\mu_k(x+\delta x) - \mu_k(x)}{T}\right) = \sum_{k=1}^{n} \langle J_k^m \rangle \frac{\Delta \bar{\mu}_k}{T} \qquad \text{(XLIV, 2—9)}$$

Fie $pT = \Phi$, unde Φ poartă numele de funcție de disipație, p fiind producția de entropie, iar T temperatura absolută.

Dacă membrana se găsește într-o soluție de electrolit, atunci funcția de disipație are expresia:

$$\Phi = J_1 \Delta \bar{\mu}_1 + J_2 \Delta \bar{\mu}_2 + J_3 \Delta \bar{\mu}_3 \qquad \text{(XLIV, 2—10)}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Indicii 1 și 2 se referă la cationi, respectiv anioni, iar indicele 3 se utilizează pentru apă. În acord cu condiția de neutralitate a soluției de electrolit se scrie relația :

$$\nu_1 z_1 - \nu_2 z_2 = 0 \qquad \text{(XLIV, 2—11)}$$

unde ν_1 și ν_2 sînt coeficienții stoechiometrici molari, iar z_1 și z_2 valențele cationului și anionului.

Potențialul chimic al soluției se poate exprima în funcție de potențialele chimice ale anionilor și cationilor :

$$\Delta\mu_s = \nu_1 \Delta\bar{\mu}_1 + \nu_2 \Delta\bar{\mu}_2 \qquad \text{(XLIV, 2—12)}$$

Curentul electric de conducție este :

$$I = z_1 J_1 + z_2 J_2 \qquad \text{(XLIV, 2—13)}$$

Fluxul de fluid al electrolitului se definește astfel :

$$J_s = \frac{J_1}{\nu_1} \qquad \text{(XLIV, 2—14)}$$

Fluxul total de fluid va fi :

$$J_v = J_s V_s + J_3 V_3 \qquad \text{(XLIV, 2—15)}$$

unde V_s și V_3 sînt volumele molare.
Fluxul de difuzie este :

$$J_D = \frac{J_s}{c_s} - \frac{J_3}{c_3} \qquad \text{(XLIV, 2—16)}$$

nnde c_s este concentrația soluției în membrană :

$$c_s = \frac{\Delta\Pi_s}{kT \ln a_s} \qquad \text{(XLIV, 2—17)}$$

a_s fiind activitatea soluției, iar $\Delta\Pi_s$ diferența presiunilor osmotice prin membrană.

Pentru soluții foarte diluate se poate considera :

$$c_3 = \frac{(1 - \Phi_s^0)}{V_3} \approx \frac{1}{V_3} \qquad \text{(XLIV, 2—18)}$$

$$\Delta\mu_s = V_s \Delta P - \frac{\Delta\Pi_s}{c_s} \qquad \text{(XLIV, 2—19)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde ΔP este diferența de presiune între cele două fețe ale membranei

$$\Delta\mu_3 = \bar{V}_3(\Delta P - \Delta\Pi_s - \Delta\Pi_i) \qquad \text{(XLIV, 2—20)}$$

unde $\Delta\Pi_i$ este presiunea osmotică datorată solventului. În acest caz:

$$\Delta\mu_3 = \bar{V}_3\Delta P - \frac{\Delta\Pi_s+\Delta\Pi_i}{c_s} \qquad \text{(XLIV, 2—21)}$$

Ținînd seama de relațiile de mai sus, rezultă [1]:

$$\Phi = J_v(\Delta P - \Delta\Pi_i)+ J_D\Delta\Pi_s\left[1 + \Phi_s^0\frac{\Delta\Pi_i}{\Delta\Pi_s}\right] + IU \qquad \text{(XLIV, 2—22)}$$

unde $U = \dfrac{\Delta\mu_2}{z_2 \cdot T}$, este diferența de potențial măsurată. Dacă diferența $\Delta\Pi_i$ este neglijată, atunci funcția de disipație poate fi pusă sub forma:

$$\Phi = J_v(\Delta P - \Delta\Pi) + J_s\frac{\Delta\Pi_s}{c_s} + IU \qquad \text{(XLIV, 2—23)}$$

Din ecuația (XLIV, 2—23) rezultă că forțele termodinamice au expresiile:

$$X_v = \Delta P - \Delta\Pi\,; \quad X_s = \frac{\Delta\Pi_s}{c}\,; \quad X_I = U \qquad \text{(XLIV, 2—24)}$$

Între fluxuri și forțe existînd relații liniare, se poate scrie:

$$J_v = L_{11}(\Delta P - \Delta\Pi) + L_{12}\frac{\Delta\Pi_s}{c_s} + L_{13}U$$

$$J_s = L_{21}(\Delta P - \Delta\Pi) + L_{22}\frac{\Delta\Pi_s}{c_s} + L_{23}U \qquad \text{(XLIV, 2—25)}$$

$$J_I = L_{31}(\Delta P - \Delta\Pi) + L_{32}\frac{\Delta\Pi_s}{c_s} + L_{33}U$$

cu condiția lui Onsager $L_{ij} = L_{ji}$.

Kedem și Katshalsky au introdus un număr de coeficienți derivați, legați direct de anumite mărimi fizice care se pot determina prin măsură-

[1] D. C. Miculescu, Biological Aspects of transport, Amsterdam, 1955,

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tori experimentale (tabloul XLIV—1). Cu ajutorul coeficienților din tablou se pot determina din sistemul de ecuații mărimile : $\Delta P - \Delta\Pi$, J_s, U și J_v, care sînt direct legate de procesele fizico-chimice ce au loc în celule.

TABLOUL XLIV—1

Coeficienții de conexiune ai schimbului metabolic

Coeficient de filtrare	$L_p = (J_v/\Delta P - \Delta\Pi)_{\Delta\Pi_s, I}$
Permeabilitatea soluției	$\omega = (J_s/\Delta\Pi_s)_{J_v, I}$
Conductibilitatea electrică	$K = (I/U)_{J_v, \Delta\Pi_s}$
Coeficient de reflexie	$c_s(1-\sigma)$
Sursa de entropie	$\sigma = (\Delta P - \Delta\Pi_t)/(\Delta\Pi_s)_{J_v, I}$
Presiunea osmotică	$\Pi_E = ((\Delta P - \Delta\Pi)/U)_{J_v, \Delta\Pi_s}$
Permeabilitate	$\beta = -(I/J_v)_{\Delta\Pi_s, I}$
Număr de transport	$\varphi_1 = -\nu_1 z_1 \mathcal{F}(U/\Delta\Pi_s/c_s)_{J_v, I}$

Cazul de mai sus, în care se consideră o membrană în soluția unui singur electrolit, poate fi extins ușor pentru soluții de polielectroliți obținîndu-se pentru funcția de disipație o expresie similară. În studiile efectuate de Kedem și Katchalsky, s-au luat în considerare două tipuri de conexiune a membranelor celulare, și anume conexiune serie sau paralelă.

Pentru cazul conexiunii paralele (tabloul XLIV—2), se indică expresiile parametrilor derivați. Dacă cele două membrane au secțiuni egale

TABLOUL XLIV—2

Coeficienții de conexiune echivalenți pentru două membrane legate în paralel

$L_p = \gamma_a L_p^a + \gamma_b L_p^b + \alpha_a\alpha_b K'(\beta_a - \beta_b)^2$
$\omega = \gamma_a\omega_a + \gamma_b\omega_b + \alpha_a\alpha_b(\varphi_{ia} - \varphi_{ib})^2/c_s(\nu_1 z_1\mathcal{F})^2$
$1 - \sigma = \gamma_a(1-\sigma_a)(L_p^a/L_p) + \gamma_b(1-\sigma_b)(L_p^b/L_p) + \alpha_a\alpha_{bk} \cdot (\beta_a - \beta_b)(\varphi_{ia} - \varphi_{ib})/c_s L_p \nu_1 z_1 \mathcal{F}$
$K' = \gamma_a K_a + \gamma_b \cdot K_b$
$\beta = \alpha_a\beta_a + \alpha_b\beta_b$
$\varphi_1 = \alpha_a\varphi_{ia} + \alpha_b\varphi_{ib}\ \ \alpha_r = \gamma_r K_r/K$

fiind diferit încărcate, una cu sarcină negativă și alta cu sarcină pozitivă, atunci pentru o concentrație de 10^{-4} mol/cm^3, o fracție molară a apei egală cu 0,8, grosimea membranelor de 10^{-2} cm, raza porilor 15Å și densitatea de

repartiție a porilor de 0,5, rezultă pentru coeficienții de transport valorile următoare :

$$L_p = 1{,}12 \cdot 10^{-11} + 4{,}34 \cdot 10^{-13}$$

$$\omega' = 1{,}69 \cdot 10^{-15} + 1{,}49 \cdot 10^{-13}$$

$$\sigma = 0{,}89 - 9{,}68 = -8{,}79 \qquad \text{(XLIV, 2—26)}$$

3. PROCESE IREVERSIBILE ALE CICLURILOR METABOLICE

Transformările metabolice care se desfășoară în organismul uman pot fi considerate ca reprezentînd sisteme termodinamice deschise de reacții chimice consecutive, în cursul cărora are loc un schimb continuu de substanțe între celulele organismului și mediul înconjurător din vecinătatea lor, mediu care poate fi considerat ca un substrat celular activ. Schimbul de substanță între celulă și mediul exterior are ca efect regenerarea produșilor inițiali și o eliminare de produși în mediul exterior (în substratul celular). Pe seama acestui schimb și a reacțiilor chimice care au loc se produce o disipare de energie în substrat.

Ciclul de transformări care are loc în procesele metabolice, este prezentat în figura XLIV—1, unde se indică prin săgeți, sensul în care are loc desfășurarea proceselor. Problema centrală a studiului proceselor metabolice este valoarea lucrului util produs de ciclul metabolic, ca urmare a transformărilor care au loc asupra produșilor din substrat, după pătrunderea în celulă. Mizunoya, în anul 1959, a studiat aceste procese metabolice, determinînd eficacitatea acestor cicluri din punct de vedere energetic. Produșii inițiali introduși în ciclul metabolic sînt prelucrați în interiorul celulei, astfel că în fiecare fază intermediară a ciclului metabolic pot fi eliminați produși și energie substratului.

Conform primului principiu al termodinamicii :

$$\text{đ}Q = \text{d}E - \text{d}_e E_m + P\text{d}V + W \qquad \text{(XLIV, 3—1)}$$

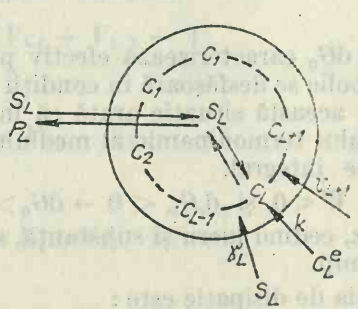


Fig. XLIV—1. — Schema de principiu a schimbului de substanță între celulă și substrat.

unde đQ este căldura schimbată reversibil de sistem, dE variația totală a energiei interne, d$_eE_m$ variația de energie internă datorită exclusiv schimbului de substanță dintre substrat și celulă, P dV lucrul mecanic efectuat de celulă împotriva forțelor datorate presiunii exterioare, iar W lucrul util pe care îl produce ciclul metabolic.

Conform principiului al doilea al termodinamicii:

$$d_e S = d_e S_m + \frac{dQ_2}{T} \qquad \text{(XLIV, 3—2)}$$

unde $d_e S_m$ este variația de entropie pe seama substanței care pătrunde din substrat în celulă. Așa cum s-a arătat, variația de entropie internă este:

$$d_i S = dS - d_e S = dS - d_e S_m - \frac{dQ}{T} \qquad \text{(XLIV, 3—3)}$$

sau în conformitate cu formalismul termodinamic:

$$T d_i S = T dS - T d_e S_m - dE + d_e E_m - P dV - W$$

în condiții izoterme și la presiune constantă rezultă:

$$T d_i S = T dS - T d_e S_m - dE + d_e E_m - W \qquad \text{(XLIV, 3—4)}$$

sau:

$$T d_i S = - d(E - TS) + d_e(E_m - TS) - W = - dG + d_e G_m - W$$

unde G și G_m sînt potențiale termodinamice Gibbs, G_m corespunzînd numai schimbului de substanță dintre celulă și substrat.

Dacă se notează $dG_0 = W - d_e G_m$, care se datorește exclusiv lucrului efectuat de sistem asupra exteriorului și a substanțelor care sînt introduse din exterior în interiorul sistemului, se obține:

$$T d_i S = - d(G + G_0) \qquad \text{(XLIV, 3—5)}$$

Potențialul dG_0 caracterizează efectiv procesul metabolic și anume: dacă ciclul metabolic se desfășoară în condiții normale atunci $W > 0, dG_m > W \rightarrow dG_0 < 0$; această situație arată că în acest caz se produce o diminuare a potențialului termodinamic al mediului exterior, ciclul metabolic nemairealizîndu-se integral.

Dacă $W < 0$ și $d_e G_m < 0 \rightarrow dG_0 > 0$

În acest caz, cedînd lucru și substanță, sistemul încetează funcționarea sa, după un timp.

Funcția de disipație este:

$$\Phi = T d_i S = - (dG + dG_0) \qquad \text{(XLIV, 3—6)}$$

Mărimile G și G_0 sînt determinate de transformările interne în ciclul respectiv, de schimbul dintre sistem și mediul exterior.

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

Dacă se notează cu μ_i, respectiv μ_i^0, potențialul chimic al componentului i din sistem, respectiv din exteriorul sistemului, atunci se poate scrie:

$$G = \sum_{i=1}^{n} \mu_i c_i ; \quad G_0 = \sum_{i=1}^{n} \mu_i^0 c_i^0 \qquad \text{(XLIV, 3—7)}$$

unde c_i sînt concentrațiile componentului i din sistem, respectiv din exteriorul sistemului. În aceste condiții funcția de disipație ia forma:

$$\Phi = T\mathrm{d}_i S = -\sum_{i=1}^{n} \left(\mu_i \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} + \mu_i^0 \frac{\mathrm{d}c_i^0}{\mathrm{d}t} \right) \qquad \text{(XLIV, 3—8)}$$

Conform teoremelor generale stabilite, funcția de disipație, precum și producția de entropie, au valoarea minimă în starea staționară.

În cele ce urmează se vor urmări transformările care au loc în unul din cele n fragmente ale ciclului, și anume corespunzător componentului i. Se consideră că din exterior (din substrat) este introdus în celulă componentul S_i care are în interiorul celulei concentrația c_{S_i}. Ca urmare a proceselor care au loc, din celulă este eliminat produsul P_i care are în interior concentrația c_{P_i}.

De asemenea, în substrat poate exista și componentul C_i care este introdus în interiorul celulei. Pentru continuarea ciclului este necesar să aibă loc reacția:

$$S_i + C_i \rightarrow P_i + C_{i+1} \qquad \text{(XLIV, 3—9)}$$

Dacă se notează cu V_i viteza de formare a componentului C_{i+1}, cu V_{S_i} viteza de reacție la introducerea lui S_i și cu V_{P_i}, viteza de dispariție din celulă a lui P_i, putem scrie:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} &= V_{C_i} + V_{i-1} - V_i \\ \frac{\mathrm{d}c_{S_i}}{\mathrm{d}t} &= V_{S_i} - V_i \\ \frac{\mathrm{d}c_{P_i}}{\mathrm{d}t} &= V_i - V_{P_i} \end{aligned} \qquad \text{(XLIV, 3—10)}$$

Afinitatea chimică este

$$A_i = \mu_{S_i} + \mu_{C_i} + \mu_{P_i} - \mu_{C_{i+1}} \qquad \text{(XLIV, 3—11)}$$

Datorită proceselor de difuzie $A_m = \mu'_m - \mu_m$. Componentul m are potențiale chimice diferite în celulă și în substrat.

Relațiile liniare dintre fluxurile și forțele termodinamice conduc la:

$$V_i = \sum_{j=1}^{n} L_{ij} A_j; \quad V_m = \sum_{j=1}^{n_m} L_{mj} A_j \qquad \text{(XLIV, 3—12)}$$

unde L_{ij} sînt coeficienții fenomenologici ai lui Onsager.

Funcția de disipație este:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} V_i A_i + \sum_{m=1}^{n_m} V_m A_m \qquad \text{(XLIV, 3—13)}$$

În stare staționară:

$$\frac{dc_i}{dt} = 0, \quad \frac{dc_{S_i}}{dt} = 0 \quad \text{și} \quad \frac{dc_{P_i}}{dt} = 0 \qquad \text{(XLIV, 3—14)}$$

$$\begin{aligned} V_{C_i} + V_{i-1} - V_i &= 0 \\ V_{S_i} - V_i &= 0 \\ V_i - V_{P_i} &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(XLIV, 3—15)}$$

Deoarece Φ este funcție de potențialele chimice, condițiile de extrem pentru cazul cînd u_m = constant sînt:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mu_{C_i}} = 0; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_{S_i}} = 0; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_{P_i}} = 0 \qquad \text{(XLIV, 3—16)}$$

Ținînd seamă de relațiile lui Onsager se poate scrie:

$$\Phi = \sum_{i,j=1}^{n} L_{ij} A_i A_j + \sum_{m=1}^{n_m} V_m A_m \qquad \text{(XLIV, 3—17)}$$

Condițiile (XLIV, 3—16) se scriu atunci în forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_{C_i}} &= 2(V_i - V_{i-1} - V_{C_i}) = 0 \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_{S_i}} &= 2(V_i - V_{S_i}) = 0 \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_{P_i}} &= -(V_i - V_{P_i}) = 0 \end{aligned} \qquad \text{(XLIV, 3—18)}$$

Este verificat astfel principiul conform căruia producția de entropie respectiv funcția de disipație este minimă în stare staționară pentru ciclurile metabolice.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE I

ECUAȚII FUNDAMENTALE ALE MĂRIMILOR MOLARE PARȚIALE

Mărimile molare parțiale prezintă caracteristici comune, iar legătura dintre ele, într-un sistem, se poate reda prin ecuații generale, cu aplicații termodinamice extinse. Formularea unor asemenea relații se bazează pe teorema Euler, frecvent aplicată în termodinamică. Pentru deducerea teoremei se consideră o funcție $f(x, y, z \ldots r, \ldots)$; ea este omogenă și de gradul m, dacă după înlocuirea fiecărei variabile independente cu produsul dintre variabilă și un parametru arbitrar, β, se respectă identitatea:

$$f(\beta x,\ \beta y,\ \beta z,\ \ldots,\ \beta r,\ \ldots) = \beta^m f(x, y, z \ldots r \ldots) \tag{1}$$

Diferențiala totală a funcției $f(\beta x, \beta y, \beta z, \ldots \beta r \ldots)$ notată prescurtat $\overset{*}{f}$ este:

$$\mathrm{d}\overset{*}{f} = \frac{\partial \overset{*}{f}}{\partial(\beta x)}\mathrm{d}(\beta x) + \frac{\partial \overset{*}{f}}{\partial(\beta y)}\mathrm{d}(\beta y) + \frac{\partial \overset{*}{f}}{\partial(\beta z)}\mathrm{d}(\beta z) + \ldots + \frac{\partial \overset{*}{f}}{\partial(\beta r)}\mathrm{d}(\beta r) \tag{2}$$

Calculînd variația funcției $\overset{*}{f}$ cu parametrul β și avînd în vedere, la derivare, identitatea (1), rezultă:

$$\frac{\partial \overset{*}{f}}{\partial(\beta x)}x + \frac{\partial \overset{*}{f}}{\partial(\beta y)}y + \frac{\partial \overset{*}{f}}{\partial(\beta z)}z + \ldots + \frac{\partial \overset{*}{f}}{\partial(\beta r)}r + \ldots \equiv m\beta^{m-1} \cdot f \tag{3}$$

sau în notația inițială:

$$\frac{\partial f(\beta x, \beta y, \beta z \ldots \beta r \ldots)}{\partial(\beta x)}x + \frac{\partial f(\beta x, \beta y, \beta z \ldots \beta r \ldots)}{\partial(\beta y)}y + \frac{\partial f(\beta x, \beta y, \beta z \ldots \beta r \ldots)}{\partial(\beta z)}z +$$

$$+ \ldots + \frac{\partial f(\beta x, \beta y, \beta z, \ldots \beta r \ldots)}{\partial(\beta r)}r + \ldots \equiv m\beta^{m-1} f(x, y, z, \ldots r, \ldots) \tag{4}$$

Ecuația (4) trebuie să fie respectată pentru orice valoare a parametrului β. Pentru cazul particular, $\beta = 1$, se obține expresia teoremei Euler pentru funcțiile omogene:

$$\frac{\partial f(x, y, z, \ldots r, \ldots)}{\partial x}x + \frac{\partial f(x, y, z, \ldots r, \ldots)}{\partial y}y + \frac{\partial f(x, y, z, \ldots r, \ldots)}{\partial z}z +$$

$$+ \ldots + \frac{\partial f(x, y, z, \ldots r, \ldots)}{\partial r}r + \ldots \equiv mf(x, y, z, \ldots r, \ldots) \tag{5}$$

În termodinamică se operează frecvent cu două cazuri ale ecuației precedente:

a) pentru funcții omogene de gradul 1($m = 1$), cînd se obține:

$$\frac{\partial f}{\partial x}x + \frac{\partial f}{\partial y}y + \frac{\partial f}{\partial z}z + \ldots + \frac{\partial f}{\partial r}r + \ldots = f(x, y, z, \ldots r, \ldots) \tag{6}$$

BCU ASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau

$$\sum_r \frac{\partial f}{\partial r} r = f(x, y, z, \ldots, r, \ldots) \tag{6}$$

b) pentru funcții omogene de gradul zero ($m = 0$) și rezultă :

$$\sum_r \frac{\partial f}{\partial r} r = 0 \tag{7}$$

Dacă se transpun rezultatele teoremei Euler pentru o funcție omogenă de gradul I, unei mărimi extensive, Y, dependentă de parametrii de stare și de compoziție, $Y = Y(T, P, n_1, n_2 \ldots n_i)$ sau dependentă numai de compoziție în cazul constanței parametrilor de stare, $Y = Y(n_1, n_2 \ldots \ldots n_i)$, se obține ecuația :

$$Y_{T,P} = n_1 \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1}\right)_{n_2 \ldots n_i} + n_2 \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2}\right)_{n_1, n_3 \ldots n_i} + \ldots + n_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{n_1, n_2 \ldots n_{i-1}} \tag{8}$$

În acord cu definiția atribuită mărimilor molare parțiale, ecuația (8) se transcrie corespunzător :

$$Y_{T,P} = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2 + \ldots + n_i \bar{Y}_i, \tag{9}$$

sau

$$Y_{T,P} = \sum_i n_i \bar{Y}_i$$

Ecuația (9) reprezintă ecuația Gibbs a mărimilor molare parțiale. În raport cu mărime molară, Y, ecuația Gibbs ia forma :

$$Y_{T,P} = \sum_i x_i \bar{Y}_i \tag{10}$$

Ecuația Gibbs-Duhem, tot atît de generală ca ecuația Gibbs, corelează mărimile termodinamice molare parțiale ale componenților unui sistem. Identificînd diferențiala ecuației Gibbs cu diferențiala totală a funcției $Y(x_1, x_2 \ldots x_i)$ se obține ecuația Gibbs-Duhem :

$$\sum_i x_i \, d\bar{Y}_i = 0 \tag{11}$$

Ecuația Gibbs-Duhem, aplicată unui sistem binar, permite calculul mărimii molare parțiale a unui component în funcție de a celuilalt :

$$d\bar{Y}_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\bar{Y}_2 \tag{12}$$

Integrînd de la diluție infinită $\left(x_2 \to 0 \text{ sau } \frac{x_2}{x_1} \to 0\right)$ la o concentrație dată, $\frac{x_2}{x_1}$, se obține :

$$\bar{Y}_1 - \bar{Y}_1^0 = -\int_0^{x_2/x_1} \frac{x_2}{x_1} d\bar{Y}_2 \tag{13}$$

La diluție infinită a soluției, mărimea molară parțială a solventului aflat în cantitate predominantă se identifică cu mărimea molară. Y_1 este mărimea molară parțială pentru concentrația

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

x_2/x_1. Integrala din ecuația (13) se rezolvă grafic prin planimetrarea suprafeței cuprinse între curba reprezentativă, în coordonate x_2/x_1 și $\bar{Y}_2$ și axa absciselor între limitele considerate.

Ecuația Gibbs-Duhem se aplică în formulări speciale, deductibile direct din considerațiile anterioare. Astfel, dacă se reia ecuația (6), diferențiala sa în raport cu o variabilă diferită de n_i, de exemplu n_j, este :

$$\frac{\partial Y}{\partial n_j} = \sum \frac{\partial^2 Y}{\partial n_i \partial n_j} n_i + \frac{\partial Y}{\partial n_j} \tag{14}$$

Urmează :

$$\sum \frac{\partial^2 Y}{\partial n_i \partial n_j} n_i = 0 \tag{15}$$

Această ecuație se poate reda în funcție de mărimile molare parțiale :

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial n_j} \right)_{T,P} = 0 \tag{16}$$

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial \bar{Y}_j}{\partial n_i} \right)_{T,P} = 0 \tag{17}$$

Se pune astfel în evidență că valorile mărimilor molare parțiale ale diferiților componenți din sistem nu sînt independente între ele.

Particularizarea primei sume, pentru un sistem binar, duce la forme speciale ale ecuației Gibbs-Duhem :

$$n_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} + n_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = 0 \tag{18}$$

sau

$$n_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} + n_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = 0 \tag{19}$$

Asemenea expresii se redau frecvent în funcție de fracțiile molare ale componentelor, astfel :

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} = 0 \tag{20}$$

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} = 0 \tag{21}$$

Analizînd una din ultimele două ecuații, de exemplu ecuația (20) se constată că valorile mărimilor molare parțiale ale sistemelor se condiționează reciproc :

$$\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_2} \Big/ \frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_2} = -\frac{x_2}{x_1} = -\frac{x_2}{1 - x_2} \tag{22}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE II

CORESPONDENȚA DINTRE UNITĂȚILE DE LUCRU MECANIC ȘI CĂLDURĂ

		Mecanice			Termice	
	Unități	erg	kgm	l.atm	cal_{15}	cal_{Int}
Mecanice	1 erg	1	$1{,}0197 \cdot 10^{-8}$	$9{,}869 \cdot 10^{-10}$	$2{,}389 \cdot 10^{-8}$	$2{,}3885 \cdot 10^{-8}$
	1 kgm	$2{,}807 \cdot 10^{7}$	1	$9{,}678 \cdot 10^{-2}$	2,343	2,3423
	1 l.atm	$1{,}033 \cdot 10^{9}$	10,332	1	24,208	24,202
Termice	1 cal_{15}	$4{,}185 \cdot 10^{7}$	0,4268	$4{,}130 \cdot 10^{-2}$	1	0,9997
	1 $cal_{Int.}$	$4{,}187 \cdot 10^{7}$	0,4269	$4{,}132 \cdot 10^{-2}$	1,0003	1
Electrice	1 Joule	10^{7}	1,00199	$9{,}870 \cdot 10^{-3}$	0,2390	0,2389
	1 kWh	$9{,}807 \cdot 10^{7}$	$3{,}677 \cdot 10^{5}$	$3{,}553 \cdot 10^{4}$	$8{,}601 \cdot 10^{5}$	$8{,}690 \cdot 10^{5}$

Prin cal_{15} s-a notat cantitatea de căldură necesară pentru a încălzi un gram de apă de la 14,5 la 15,5°C, iar prin $cal_{Int.}$ caloria admisă prin consens internațional. Între ambele, diferența este mică.

Electrice	
Joule	KWh
10^{-7}	$2{,}7777 \cdot 10^{-14}$
9,805	$2{,}724 \cdot 10^{-6}$
101,32	$2{,}2146 \cdot 10^{-5}$
4,185	$1{,}1626 \cdot 10^{-6}$
4,187	$1{,}163 \cdot 10^{-6}$
1	$2{,}778 \cdot 10^{-7}$
$3{,}600 \cdot 10^{6}$	1

APENDICE III

ECUAȚII ADIABATICE DE STARE PENTRU UN GAZ PERFECT

Pentru un mol de gaz perfect, ecuația (IV, 2—5), care formează una din expresiile principiului întîi din termodinamică, devine :

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + P dV$$

deoarece energia gazului fiind independentă de volum, $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$. Cum $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V$ și pentru o transformare adiabatică elementară, $dQ = 0$, ecuația ia forma :

$$C_V dT + P dV = 0$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde capacitatea calorifică C_V este independentă de temperatură și volum. Pentru un gaz perfect $PV = RT$ și $P = \frac{RT}{V}$; înlocuind presiunea P în ecuația precedentă prin această din urmă valoare, rezultă:

$$C_V \mathrm{d}T + RT\mathrm{d}\ln V = 0$$

sau, divizînd prin T, pentru separarea variabilelor:

$$C_V \mathrm{d}\ln T + R\,\mathrm{d}\ln V = 0 \tag{1}$$

Integrînd, se obține:

$$C_V \ln T + R \ln V = \ln A \tag{2}$$

ln A, fiind o constantă de integrare. Conform formulei lui Mayer însă $R = C_P - C_V$ și divizînd prin C_V, ecuația ia forma:

$$\ln T + (\gamma - 1)\ln V = \ln A \tag{3}$$

unde prin γ s-a însemnat, ca de obicei, raportul $\frac{C_P}{C_V}$.

Considerînd două stări inițiale, caracterizate respectiv prin temperaturile T_1 și T_2 și volumele V_1 și V_2, se poate scrie succesiv:

$$\ln T_1 + (\gamma - 1)\ln V_1 = \ln T_2 + (\gamma - 1)\ln V = \ln A \tag{4}$$

Trecînd de la logaritmi la cantitățile corespunzătoare, se obține relația:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = \ldots = \text{const.} \tag{5}$$

de care ne-am folosit în § VI, 1.

O altă relație se obține în urma înlocuirilor: $V_1 = \frac{RT_1}{P_1}$, $V_2 = \frac{RT_2}{P_2}$. Rezultă imediat:

$$T_1 P_1^{1-\gamma} = T_2 P_2^{1-\gamma} = \ldots = \text{const.} \tag{6}$$

Înlocuind temperaturile T_1 și T_2 prin rapoartele $\frac{P_1 V_1}{R}$ și $\frac{P_2 V_2}{R}$ se obține relația lui Poisson:

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} = \ldots = \text{const.} \tag{7}$$

APENDICE IV

FORME PFAFF ȘI TEORIA LUI CARATHÉODORY

1. Condiția de integrabilitate a ecuației diferențiale:

$$\mathrm{d}Q = X(x, y, z)\mathrm{d}x + Y(x, y, z)\mathrm{d}y + Z(x, y, z)\mathrm{d}z$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se obține ușor printr-o formulare vectorială. Ecuația diferențială a lui Pfaff (VI, 4—1) se scrie, în acest scop, sub forma :

$$dQ = \boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{1—1}$$

unde $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})$ și $\boldsymbol{r}$ sînt date de expresiile :

$$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}) = iX(\boldsymbol{r}) + jY(\boldsymbol{r}) + kZ(\boldsymbol{r}) \tag{1—2}$$

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{i}x + \boldsymbol{j}y + \boldsymbol{k}z \tag{1—3}$$

în care $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$ sînt vectorii unitari după cele trei axe Ox, Oy, Oz. Dacă dQ este diferențială totală exactă, $\boldsymbol{R}(r)$ este gradientul unei funcții scalare $F(\boldsymbol{r})$, adică :

$$\boldsymbol{R}(r) = \text{grad } F(\boldsymbol{r}) \tag{1—4}$$

Dar condiția necesară și suficientă ca un vector $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})$ să fie gradientul unei funcții scalare este ca vectorul să fie irotațional, deci :

$$\text{rot } \boldsymbol{R} = 0 \tag{1—5}$$

Componentele scalare ale vectorului $\boldsymbol{R}$:

$$\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial X}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial Y}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Z}{\partial x} = 0 \tag{1—6}$$

sînt echivalente cu condițiile reciproce ale lui Euler pentru o diferențială exactă.

Dacă vectorul $\boldsymbol{R}$ nu este irotațional, atunci poate exista o funcție scalară $G(\boldsymbol{r})$ așa ca să fie îndeplinită condiția :

$$\text{rot}(G\boldsymbol{R}) = 0 \tag{1—7}$$

Dacă $G \neq 0$, această condiție implică un factor integrant pentru dQ. Dar :

$$\text{rot}(G\boldsymbol{R}) = G \text{ rot } \boldsymbol{R} - \boldsymbol{R} \times \text{grad } \boldsymbol{G} \tag{1—8}$$

semnul $\times$ indicînd un produs vectorial. Formînd produsul scalar cu $\boldsymbol{R}$, rezultă

$$\boldsymbol{R} \text{ rot } (G\boldsymbol{R}) = G\boldsymbol{R} \text{ rot } \boldsymbol{R} \tag{1—9}$$

deoarece termenul al doilea din rot $(G\boldsymbol{R})$ este perpendicular pe $\boldsymbol{R}$. Anularea expresiei rot $(G\boldsymbol{R})$, cînd $G \neq 0$, implică condiția :

$$\boldsymbol{R} \text{ rot } \boldsymbol{R} = 0 \tag{1—10}$$

și condiția de integrabilitate, în notație scalară, devine :

$$X\left(\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right) + Y\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right) + Z\left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}\right) = 0 \tag{1—11}$$

În cazul unei expresii cu două variabile, ecuația (1—11) este îndeplinită dacă, pentru $Z = 0$ spre exemplu, cantitățile X și Y sînt independente de z.

Dacă expresiile (1—10) și (1—11) sînt satisfăcute, adică :

$$\boldsymbol{R} \text{ rot } \boldsymbol{R} \neq 0 \tag{1—12}$$

expresia diferențială dQ nu este integrabilă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. În general, există cel puțin o curbă-soluție a ecuației neintegrabile Pfaff, care unește două puncte din spațiul x, y, z. Pentru a demonstra această proprietate să considerăm expresia :

$$dQ = y\,dx + dy - dz \tag{2—1}$$

care nu satisface ecuația (1—11) și corespunde ecuației Pfaff,

$$y\,dx + dy - dz = 0, \tag{2—2}$$

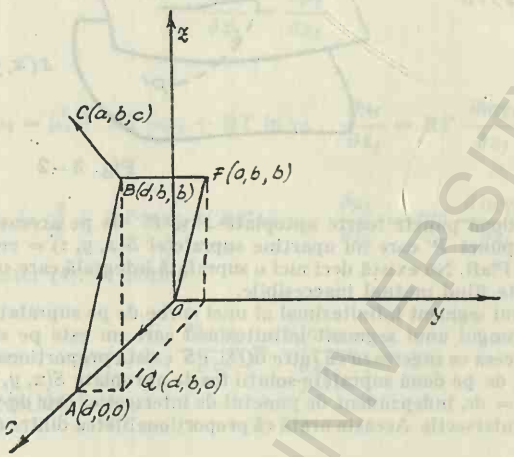


Fig. 2—1

neintegrabilă. Pe porțiunea OA (fig. 2—1), $y = 0$, $z = 0$, $dy = 0$, $dz = 0$ și ecuația (2—2) este identic satisfăcută. Pe porțiunea AB, $x = d$ deci $dx = 0$ și ecuația devine $dy - dz = d(y - z) = 0$; atunci $y - z = a$, unde a este o constantă, care se determină din condiția ca curba integrală să treacă prin $A(d, 0, 0)$. Deci $a = 0$ și $y - z = 0$: ecuația diferențială este încă satisfăcută. Dacă considerăm un punct $C(a, b, c)$ și unim punctul B cu C, aceste două puncte fiind în planul $y = b$, paralel cu xOz, $dy = 0$ și ecuația devine : $b\,dx - dz = 0$, sau $bx - z = \text{const.}$ Dacă punem condiția ca această curbă să treacă prin B și C, rezultă $bd - b = \text{const.}$, pentru $B(d, b, b)$ și atunci $bx - z = bd - b$. Dacă curba trece și prin $C(a, b, c)$, atunci $ba - c = bd - b$, de unde $d = \dfrac{ba - c + b}{b} = a + 1 - \dfrac{c}{b}$. Rezultă astfel că există o soluție a ecuației care unește originea $0(0, 0, 0)$ cu punctul $C(a, b, c)$. Această proprietate se menține oricare ar fi cele două puncte, deoarece se poate alege originea sistemului de coordonate într-unul din puncte.

În general se poate găsi o soluție a ecuației Pfaff neintegrabile, $P\,dx + Q\,dy + R\,dz$ care unește două puncte arbitrar alese.

3. Dacă expresia :

$$X(x, y, z)\,dx + Y(x, y, z)\,dy + Z(x, y, z)\,dz = 0 \tag{3—1}$$

este integrabilă, există puncte care nu pot fi legate de un punct P printr-o curbă-soluție a acestei ecuații.

Fie $F(x, y, z) = 0$ ecuația unei curbe Σ. Dacă ecuația suprafeței este parametrizată : $x = x(u, v)$, $y = y(u, v)$, $z = z(u, v)$ și atunci :

$$dx = \frac{\partial x}{\partial u}\,du + \frac{\partial x}{\partial v}\,dv, \quad dy = \frac{\partial y}{\partial u}\,du + \frac{\partial y}{\partial v}\,dv, \quad dz = \frac{\partial z}{\partial u}\,du + \frac{\partial z}{\partial v}\,dv \tag{3—2}$$

Introducînd acest rezultat în ecuația Pfaff (3—1), aceasta poate fi scrisă sub forma :

$$U(u, v)\,du + V(u, v)\,dv = 0 \tag{3—3}$$

Se obține o ecuație Pfaff cu două variabile. Prin punctul P trece o singură curbă-soluție a acestei ecuații și soluția este unică : fig. 3—1.

Dacă ecuația (3—1) are soluții, atunci acestea reprezintă o familie de suprafețe $S(x, y, z) = \text{const.}$ O suprafață fiind cu totul determinată dacă trece printr-un punct, urmează că prin condiția ca S să treacă prin punctul $P(x_0, y_0, z_0)$, $S(x, y, z) = S(x_0, y_0)$ și suprafața este perfect

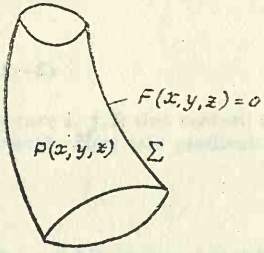


Fig. 3—1

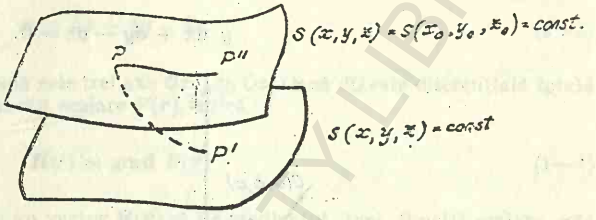


Fig. 3—2

determinată. Pentru două puncte foarte apropiate P și P'' de pe aceeași suprafață, $dS = 0$: fig. 3—2. Pentru un punct P' care nu aparține suprafeței $S(x, y, z) = \text{const.}$, $\Delta S \neq 0$ și nu este soluție a ecuației Pfaff. Nu există deci nici o suprafață integrală care să treacă prin punctele P și P', aceste puncte fiind mutual inaccesibile.

De-a lungul unui segment infinitezimal al unei curbe de pe suprafața-soluție, atît $dQ = 0$ cît și $dS = 0$. De-a lungul unui segment infinitezimal care nu este pe suprafața-soluție, atît $dS \neq 0$ cît și $dQ \neq 0$, ceea ce sugerează că între dQ și dS există proporționalitate. Să considerăm segmente între soluții de pe două suprafețe-soluții foarte apropiate $S(x, y, z) = c$ și $S(x, y, z) = c + dc$. Atunci $dS = dc$, independent de punctul de intersecție. Dar dq va depinde în general de punctul (x, y, z) de intersecție Aceasta arată că proporționalitatea dintre dq și dS este de forma :

$$dq = T(x, y, z)\, dS$$

ceea ce echivalează cu existența unui factor integrant pentru dq. Prin aceasta, dovada teoremei lui Carathéodory pentru cazul a trei variabile este completă. Ea poate fi ușor extinsă la orice număr de variabile independente.

APENDICE V

Se consideră variația elementară dG a potențialului termodinamic molar G, a cărei expresie este :

$$dG = \mu_1 dx_1 + \mu_2 dx_2 + \ldots \mu_i dx_i + \mu_j dx_j + \ldots \qquad (1)$$

Împărțind prin dx_i, menținînd fracțiile molare $x_1, x_2 \ldots x_j \ldots$ constante și apoi prin dx_j menținînd constante fracțiile molare $x_1, x_2, \ldots x_i \ldots$ se obțin relațiile :

$$\frac{\partial G}{\partial x_i} = \mu_i, \quad \frac{\partial G}{\partial x_j} = \mu_j \qquad (2)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Derivînd prima relație în raport cu x_j iar a doua în raport cu x_i, rezultă:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial \mu_j}{\partial x_i} \tag{3}$$

Rezultatul fiind independent de ordinea derivării rezultă:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial x_i} \tag{4}$$

Dar:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i, \quad \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} = RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j}$$

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln x_j + RT \ln \gamma_j, \quad \frac{\partial \mu_j}{\partial x_i} = RT \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_i}$$

Ținînd seamă de relația (4), se obține:

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_i}, \tag{5}$$

rezultat identic cu (XXIII, 1—4).

APENDICE VI

Pentru un sistem ternar, se poate scrie:

$$G = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 + x_3 \bar{G}_3 \tag{1}$$

Derivînd în raport cu x_2 la $\frac{x_1}{x_3}$ constant, se obține;

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = x_1 \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} + \bar{G}_1 \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} +$$

$$+ \bar{G}_2 + x_3 \left(\frac{\partial \bar{G}_3}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} + \bar{G}_3 \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} \tag{2}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a efectua citul diferențial $\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}}$, considerăm condiția $\frac{x_1}{x_3}$, constant, din care rezultă:

$$\mathrm{d}\left(\frac{x_1}{x_3}\right) = 0, \text{ adică } x_3\,\mathrm{d}x_1 - x_1\,\mathrm{d}x_3 = 0 \tag{3}$$

Se elimină $\mathrm{d}x_3$, cu ajutorul ecuației fundamentale:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \tag{4}$$

de la care se obține:

$$\mathrm{d}x_1 + \mathrm{d}x_2 + \mathrm{d}x_3 = 0, \quad \mathrm{d}x_3 = -(\mathrm{d}x_1 + \mathrm{d}x_2)$$

Introducînd variația $\mathrm{d}x_3$ în (3), rezultă:

$$(x_1 + x_3)\,\mathrm{d}x_1 + x_1\,\mathrm{d}x_2 = 0 \text{ sau: } \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = -\frac{x_1}{x_1 + x_3} \tag{5}$$

Dar din (4) se obține: $x_1 + x_3 = 1 - x_2$. Deci:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = -\frac{x_1}{1 - x_2} \tag{6}$$

La fel, se poate arăta valabilitatea expresiei:

$$\left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = -\frac{x_3}{1 - x_2}$$

Ținînd seamă de (5) și (6), expresia (2) devine:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = x_1\left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} - \frac{x_1}{1 - x_2}\bar{G}_1 + x_2\left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} + \bar{G}_2 - \frac{x_3}{1 - x_2}\bar{G}_3 \tag{7}$$

Rearanjînd termenii, rezultă:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = x_1\left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} + x_2\left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} + x_3\left(\frac{\partial \bar{G}_3}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} +$$

$$+ \bar{G}_2 - \frac{x_1}{1 - x_2}\bar{G}_1 - \frac{x_3}{1 - x_2}\bar{G}_3$$

Potrivit ecuației lui Gibbs, suma primilor trei termeni este egală cu zero. Deci:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = \bar{G}_2 - \frac{x_1}{1 - x_2}\bar{G}_1 - \frac{x_3}{1 - x_2}\bar{G}_3 \tag{8}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aducînd la același numitor, rezultă :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{\substack{x_1 \\ x_3}} = \frac{\bar{G}_2 - x_1\bar{G}_1 - x_2\bar{G}_2 - x_3\bar{G}_3}{1 - x_2}$$

Ținînd seamă de ecuația (1), acest rezultat devine :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{\substack{x_1 \\ x_3}} = \frac{\bar{G}_2 - G}{1 - x_2} \tag{9}$$

sau :

$$\bar{G}_2 = G + (1 - x_2)\left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{\substack{x_1 \\ x_3}} \tag{10}$$

rezultat identic cu (XXIII, 2—1).

APENDICE VII

Se consideră expresiile :

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}\right)_{n_1} dn_2 \tag{1}$$

$$d\mu_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{n_1} dn_2 \tag{2}$$

Din prima relație, la μ_1 constant, se poate ușor deduce ecuația :

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{n_2}\left(\frac{\partial n_1}{\partial n_2}\right)_{\mu_1} = -\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}\right)_{n_2}$$

sau, ținînd seamă de ecuația (4) din Apendice V :

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{n_2}\left(\frac{\partial n_1}{\partial n_2}\right)_{\mu_1} = -\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{n_2}$$

sau :

$$\frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{n_2}}{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{n_2}} = -\left(\frac{\partial n_1}{\partial n_2}\right)_{\mu_1} \tag{3}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Împărțind ecuația a doua prin prima și menținînd n_2 constant, rezultă :

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \mu_1}\right)_{n_2} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{n_2}}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{n_2}} \tag{4}$$

Din (3) și (1) se obține expresia :

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \mu_1}\right)_{n_2} = -\left(\frac{\partial n_1}{\partial n_2}\right)_{\mu_1} \tag{5}$$

Pentru sisteme ternare rezultă expresia identică cu (XXIII, 2—18).

Biblioteca de Chimie

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. G. MURGULESCU, RODICA VÎLCU,

Introducere în chimia fizică

III. Termodinamică chimică
Introduction to Physical Chemistry, volume III
Chemical Thermodynamics,

EDITURA ACADEMIEI R. S. ROMÂNIA, BUCUREȘTI, 1982, 624 p.

Abstract

This book is devoted to the general thermodynamic principles and the correlation between thermodynamic functions of pure bodies and their mixture in ideal and real states. The treatment of heterogeneous systems, based on specific laws, is followed by the presentation of physical equilibria and the correspondence between the phase diagrams and by the specific equations of equilibrium curves between phases. The next part is dedicated to the chemical equilibrium, a great number of examples being included. The last part of the volume is devoted to the chemical thermodynamics of irreversible processes, a largely developing field which includes the fundamentals of phenomena in evolution.

The book is intended to specialists in the field and to students in chemical engineering, metallurgy, biologieal sciences, physicists.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Redactor: ING. HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor: FELICIA BOLOCAN

Bun de tipar 1.IX.1982. Format 16/70×100. Coli de tipar 39. C. Z. pentru biblioteci mari 541(021)=59.
C. Z. pentru biblioteci mici 541. 77

c. 305—Întreprinderea poligrafică Informația,
str. Brezoianu nr. 23—25, București
REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ECU/IKSI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lei 51